

537, 805
10/537805

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/053022 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 19/58**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012693

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2003 (13.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 57 218.6 7. Dezember 2002 (07.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRANCIS**, Matthew
[GB/GB]; 21 Stratford Place, Eastleigh SO50 4NB (GB).
GOULDING, Mark, Jason [GB/GB]; 50 Seymour Road,
Ringwood, Hampshire BH24 1SH (GB). **SUERMANN**,
Juliane [DE/DE]; Flachsbadweg 54, 64285 Darmstadt
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID CRYSTAL MEDIUM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY WITH A HIGHLY TWISTED STRUCTURE

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM UND FLÜSSIGKRISTALLANZEIGE MIT HOHER VERDRILLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a liquid crystal medium with a highly twisted structure, to the use of said medium for optoelectronic applications in the fields of non-linear optics (NLO) and laser optics and to electrooptic devices, displays and lasers containing said medium.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium mit hoher Verdrillung, seine Verwendung für elektrooptische Anwendungen, in der nichtlinearen Optik (NLO) und Laseroptik, und dieses Medium enthaltende elektrooptische Vorrichtungen, Anzeigen und Laser.

WO 2004/053022 A1

Flüssigkristallines Medium und Flüssigkristallanzeige mit hoher Verdrillung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium mit hoher Verdrillung, seine Verwendung für elektrooptische Anwendungen, in der nichtlinearen Optik (NLO) und Laseroptik, und dieses Medium enthaltende elektrooptische Vorrichtungen, Anzeigen und Laser.

10 Flüssigkristallanzeigen (FK-Anzeigen) sind aus dem Stand der Technik bekannt. Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und enthalten ein FK-Medium mit verdreht nematischer Struktur, wie beispielsweise TN-Zellen ("twisted nematic") mit Verdrehungswinkeln von typischerweise 90° und STN-Zellen ("super-twisted nematic") mit Verdrehungswinkeln von typischerweise 180 bis 270°.

15 Ferner sind ferroelektrische FK-Anzeigen bekannt, die ein FK-Medium mit verdreht smektischer Struktur enthalten. Die verdrehte Struktur wird in diesen Anzeigen üblicherweise durch Zusatz eines oder mehrerer chiraler Dotierstoffe zu einem nematischen oder smektischen FK-Medium erzielt.

20 Darüber hinaus sind FK-Anzeigen bekannt, die FK-Medien mit chiraler nematischer oder cholesterischer Struktur enthalten (CFK-Anzeigen). CFK-Medien weisen im Vergleich zu den FK-Medien aus TN- und STN-Zellen eine deutlich höhere Verdrillung auf, mit Verdrehungswinkeln die üblicherweise ein Mehrfaches von 360° betragen.

25 Cholesterische Flüssigkristalle zeigen Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht, wobei der Drehsinn des Lichtvektors dem Drehsinn der cholesterischen Helix entspricht. Das Maximum λ_{\max} der Reflektionsbande ergibt sich aus der Ganghöhe (engl. "pitch") p der cholesterischen Helix und dem mittleren Brechungsindex n des cholesterischen Flüssigkristalls nach Gleichung (1):

30

$$\lambda = n \cdot p \quad (1)$$

35 Die Breite der Reflektionsbande $\Delta\lambda$ ergibt sich aus der Helixganghöhe p und der Doppelbrechung Δn des cholesterischen Flüssigkristalls nach Gleichung (2):

$$\Delta\lambda = p \cdot \Delta n \quad (2)$$

Die Begriffe "chiral nematisch" und "cholesterisch" werden im Stand der Technik nebeneinander verwendet. "Chiral nematisch" bezeichnet oft FK-Materialien bestehend aus einer nematischen Wirtsmischung, die mit einer optisch aktiven Komponente dotiert ist, welche eine helikal verdrillte Überstruktur induziert. Dagegen bezeichnet "cholesterisch" oft chirale FK-Materialien, zum Beispiel Cholesteryl-derivate, die eine "natürliche" cholesterische Phase mit helikaler Verdrillung aufweisen. Beide Begriffe werden auch parallel zur Bezeichnung desselben Gegenstandes verwendet. In der vorliegenden Anmeldung wird für beide oben genannten Typen von FK-Materialien der Begriff "cholesterisch" verwendet, wobei dieser Begriff die jeweils weitestgehende Bedeutung von "chiral nematisch" und "cholesterisch" umfassen soll.

Beispiele für gebräuchliche CFK-Anzeigen sind die sogenannten SSCT- (engl. "surface stabilized cholesteric texture") und PSCT- (engl. "polymer stabilized cholesteric texture") Anzeigen. SSCT- und PSCT-Anzeigen enthalten üblicherweise ein CFK-Medium, welches zum Beispiel im Ausgangszustand eine planare, Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektierende Struktur aufweist, und durch Anlegen eines elektrischen Wechselspannungspulses in eine fokal konische, Licht streuende Struktur geschaltet werden kann, oder umgekehrt. Bei Anlegen eines stärkeren Spannungspulses wird das CFK-Medium in einen homöotropen, transparenten Zustand überführt, von wo aus es nach schnellem Ausschalten der Spannung in den planaren, bzw. nach langsamem Ausschalten in den fokal konischen Zustand relaxiert.

Die planare Orientierung des CFK-Mediums im Ausgangszustand, d.h. vor Anlegen einer Spannung, wird in SSCT-Anzeigen beispielsweise durch Oberflächenbehandlung der Zellwände erreicht. In PSCT-Anzeigen enthält das CFK-Medium zusätzlich ein phasensepariertes Polymer oder Polymernetzwerk, welches die Struktur des CFK-Mediums im jeweils angesteuerten Zustand stabilisiert.

SSCT- und PSCT-Anzeigen benötigen üblicherweise keine Hintergrundbeleuchtung. Das CFK-Medium in einem Bildpunkt zeigt im planaren Zustand selektive Lichtreflektion einer bestimmten Wellenlänge gemäß obenstehender Gleichung (1), so daß der Bildpunkt z.B. vor einem schwarzen Hintergrund in der entsprechenden Reflektionsfarbe erscheint. Die Reflektionsfarbe verschwindet beim Wechsel in den fokal-konischen, streuenden oder homöotropen, transparenten Zustand. Es sind jedoch im Stand der Technik auch SSCT-Anzeigen mit Hintergrundbeleuchtung beschrieben worden.

Außerdem sind SSCT- und PSCT-Anzeigen bistabil, d.h. nach Abschalten des elektrischen Feldes bleibt der jeweils erreichte Orientierungszustand des FK-Mediums erhalten und wird erst durch Anlegen eines erneuten Feldes wieder in den Ausgangszustand überführt. Zur Erzeugung eines Bildpunktes genügt daher ein kurzer Spannungspuls. Im Gegensatz dazu kehrt beispielsweise in TN- oder STN-Anzeigen das FK-Medium in einem angesteuerten Bildpunkt nach Abschalten des elektrischen Feldes sofort in seinen Ausgangszustand zurück, so daß zur dauerhaften Erzeugung eines Bildpunktes die Ansteuerungsspannung aufrechterhalten werden muß.

Aus den oben genannten Gründen weisen CFK-Anzeigen im Vergleich zu TN- oder STN-Anzeigen einen deutlich geringeren Stromverbrauch auf. Darüber hinaus zeigen sie im streuenden Zustand keine oder nur geringe Blickwinkelabhängigkeit.

SSCT- und PSCT-Anzeigen können als transmissive oder reflektive Anzeigen, mit Aktivmatrix-Ansteuerung oder im Multiplex- oder Passivmatrix-Verfahren betrieben werden.

US 5,453,863 beschreibt beispielsweise eine SSCT-Anzeige enthaltend ein polymerfreies CFK-Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie. WO 92/19695 und US 5,384,067 beschreiben zum Beispiel eine PSCT-Anzeige enthaltend ein CFK-Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie und bis zu 10 Gew. % eines im Flüssigkristallmaterial dispergierten und phasenseparierten Polymernetzwerks.

Weitere aus dem Stand der Technik bekannte Anzeigen, in denen CFK-Materialien verwendet werden, sind die sogenannten flexoelektrischen Anzeigen, insbesondere solche, die im "uniformly lying helix mode" (ULH mode) betrieben werden. Der flexoelektrische Effekt und CFK-Materialien, die diesen Effekt zeigen, sind z.B. von Chandrasekhar in "Liquid Crystals", 2. Auflage, Cambridge University Press (1992), P.G. deGennes et al. in "The Physics of Liquid Crystals", 2. Auflage, Oxford Science Publications (1995), Patel und Meyer, Phys. Rev. Lett. **58** (15), 1538-1540 (1987) und Rudquist et al., Liq. Cryst. **22** (4), 445-449 (1997) beschrieben worden.

10

Flexoelektrische CFK-Materialien besitzen typischerweise eine asymmetrische Molekülstruktur und ein starkes Dipolmoment. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zur cholesterischen Helixachse werden die permanenten Dipole in Richtung des Feldes orientiert. Gleichzeitig wird der FK-Direktor aufgrund der asymmetrischen Molekülstruktur verzerrt, während die Orientierung der cholesterischen Helixachse unverändert bleibt. Dies führt zu einer makroskopischen Polarisierung des CFK-Materials in Feldrichtung, und zu einer Verschiebung der optischen Achse relativ zur Helixachse.

20

Flexoelektrische Anzeigen werden üblicherweise im sogenannten "uniformly lying helix" (ULH) mode betrieben, wie z.B. in P. Rudquist et al., Liq. Cryst. **23** (4), 503 (1997) beschrieben. Hierzu wird eine Schicht eines flexoelektrischen CFK-Materials mit hoher Verdrillung und kurzer Helixganghöhe, typischerweise im Bereich von $0,2\ \mu\text{m}$ bis $1,0\ \mu\text{m}$, insbesondere kleiner als $0,5\ \mu\text{m}$, zwischen zwei transparenten parallelen Elektroden so orientiert, daß die cholesterische Helixachse parallel zu den Elektroden ausgerichtet ist und die CFK-Schicht eine makroskopisch einheitliche Orientierung aufweist. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes an die Zelle senkrecht zur CFK-Schicht rotiert der FK-Direktor und damit die optische Achse der Probe in der Schichtebene. Wenn die CFK-Schicht zwischen zwei Linearpolarisatoren gebracht wird, führt dies zu einer Änderung der Transmission des linear polarisierten Licht im CFK-Material, die in elektrooptischen Anzeigen ausgenutzt werden kann. Der flexoelektrische Effekt zeichnet sich u.a. durch sehr schnelle Schaltzeiten,

35

typischerweise von 6 μ s bis 100 μ s, sowie durch guten Kontrast bei einer hohen Zahl von Graustufen aus.

5 Flexoelektrische Anzeigen können als transmissive oder reflektive Anzeigen, mit Aktivmatrix-Ansteuerung oder im Multiplex- oder Passivmatrix-Verfahren betrieben werden.

10 CFK-Materialien mit hoher Verdrillung zur Verwendung in flexoelektrischen Anzeigen werden z.B. in EP 0 971 016 und GB 2 356 629 beschrieben. EP 0 971 016 schlägt hierfür chiral flüssigkristalline Estradiolderivate vor, GB 2 356 629 die sogenannte bimesogene Verbindungen enthaltend zwei durch flexible Kohlenwasserstoffketten verbundene mesogene Gruppen in Kombination mit chiralen Dotierstoffen.

15 CFK-Medien für die oben genannten Anwendungen, wie SSCT-, PSCT- und flexoelektrische Anzeigen, werden üblicherweise durch Dotierung einer nematischen FK-Mischung mit einem hochverdrillenden chiralen Dotierstoff hergestellt. Die Ganghöhe p der induzierten cholesterischen Helix ergibt sich aus der Konzentration c und dem Verdrillungsvermögen HTP (engl.
20 "helical twisting power") des chiralen Dotierstoffes gemäß Gleichung (3):

$$p = (\text{HTP} \cdot c)^{-1} \quad (3)$$

25 Es ist auch möglich, zwei oder mehr Dotierstoffe zu verwenden, beispielsweise um die Temperaturabhängigkeit der HTP der einzelnen Dotierstoffe zu kompensieren und somit eine geringe Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe und damit der Reflektionswellenlänge des CFK-Mediums zu erreichen.

30 Zur Verwendung in Medien für CFK-Anzeigen sollten die chiralen Dotierstoffe ein möglichst hohes Verdrillungsvermögen mit geringer Temperaturabhängigkeit, hohe Stabilität und gute Löslichkeit in der flüssigkristallinen Wirtsphase aufweisen. Außerdem sollten sie die flüssigkristallinen und elektrooptischen Eigenschaften der Wirtsphase
35 möglichst nicht negativ beeinflussen. Ein hohes Verdrillungsvermögen der Dotierstoffe ist unter anderem zur Erzielung von kleinen Ganghöhen z.B. in

cholesterischen Anzeigen erwünscht, aber auch, um die Konzentration des Dotierstoffes senken zu können. Dadurch wird einerseits eine mögliche Beeinträchtigung der Eigenschaften des FK-Mediums durch den Dotierstoff verringert, und andererseits der Spielraum hinsichtlich der Löslichkeit des Dotierstoffs vergrößert, so daß z.B. auch Dotierstoffe mit

5 geringer Löslichkeit verwendet werden können.

Zur Verwendung in flexoelektrischen Anzeigen sollten CFK-Materialien außerdem einen ausreichend starken flexoelektrischen Effekt aufweisen.

10 Generell müssen CFK-Materialien für die Verwendung in den oben genannten Anzeigen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten sie eine breite

15 cholesterische Flüssigkristallphase mit hohem Klärpunkt, und je nach Anzeigentyp geeignete Werte der Doppelbrechung und der dielektrischen Anisotropie sowie eine niedrige Rotationsviskosität besitzen.

Die CFK-Materialien sollten außerdem so beschaffen sein, daß durch

20 einfache und gezielte Variation unterschiedliche Reflektionswellenlängen insbesondere im sichtbaren Bereich realisiert werden können. Ferner sollten sie eine niedrige Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge aufweisen. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es

25 außerdem wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind.

Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es jedoch nicht möglich, günstige Werte für alle oben genannten

30 Parameter zu realisieren.

So beschreibt zum Beispiel EP 0 450 025 eine cholesterische FK-Mischung bestehend aus einer nematischen Mischung und zwei oder mehr chiralen Dotierstoffen. US 2001/0004108 beschreibt eine cholesterische FK-Mischung bestehend aus einer nematischen Komponente, die eine

35 oder mehrere Difluorstilbenverbindungen mit fluorierten Phenylringen enthält, und einem oder mehreren Dotierstoffen. Die in EP 0 450 025

offenbarten Mischungen besitzen jedoch nur niedrige Klärpunkte und enthalten einen hohen Anteil von 26 % an chiralen Dotierstoffen. Die in US 2001/0004108 konkret offenbarten Mischungen enthalten ebenfalls einen hohen Anteil von über 20 % an chiralen Dotierstoffen. Eine hohe
5 Konzentration des Dotierstoffs führen jedoch im Allgemeinen zu einer Beeinträchtigung der flüssigkristallinen und elektrooptischen Eigenschaften des CFK-Mediums.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Materialien für flexoelektrische und CFK-Anzeigen besitzen oft keine ausreichend breiten FK-Phasen,
10 ausreichend niedrige Viskositätswerte oder ausreichend hohe Werte der dielektrischen Anisotropie. Außerdem benötigen sie hohe Schaltspannungen und besitzen oft keine an die erforderlichen FK-Schichtdicke angepaßten Doppelbrechungswerte.

So ist z.B. für viele CFK-Anzeigen ein CFK-Medium mit hoher Doppelbrechung Δn erforderlich um eine hohe Reflektivität zu erzielen, während andere CFK-Anzeigen, z.B. Anzeigen deren Priorität eine hohe Farbsättigung ist (Multicolour-CFK-Anzeigen), niedrige Wert von Δn
15 benötigen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine Senkung der Doppelbrechung unter gleichzeitiger Beibehaltung der hohen Polarität des CFK-Mediums, welche für niedrige Schaltspannungen notwendig ist, mit den aus dem Stand der Technik bekannten CFK-Medien nicht in ausreichendem Maße realisiert werden konnte.

Es besteht somit ein großer Bedarf nach CFK-Medien mit hoher Verdrillung, großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten, niedriger Schwellenspannung, geringer Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge, und breiter FK-Phase mit hohem Klärpunkt, die
20 die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten Medien nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Bereitstellung von CFK-Medien für CFK-Anzeigen mit Aktivmatrix-Ansteuerung.

Wie oben erwähnt können CFK-Anzeigen, wie beispielsweise SSCT- oder flexoelektrische Anzeigen, mit Aktivmatrix-Ansteuerung oder mit Multiplex- oder Passivmatrix-Ansteuerung betrieben werden. Aktivmatrix-Anzeigen (AM-Anzeigen) enthalten integrierte nichtlineare Elemente zur individuellen
5 Ansteuerung und Schaltung einzelner Bildpunkte. Als nichtlineare Elemente können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht deshalb von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

10 1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.

2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

15 Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt. Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei
20 Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

25 Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart
30 angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Der Begriff AM-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit
35 passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

AM-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau.

5

Für AM-Anzeigen sind generell FK-Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten FK-Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erforderlich.

10

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die aus dem Stand der Technik bekannten CFK-Medien diese Anforderungen oft nicht oder nur unzureichend erfüllen. So zeigen die bekannten CFK-Medien oft einen nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich jedoch der Kontrast einer AM-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der FK-Mischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer AM-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Aus dem Stand der Technik bekannte CFK-Medien zeigen oft auch nachteilige Tieftemperatureigenschaften. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist.

20

25

30

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach CFK-Medien für AM-CFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die die oben genannten Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

35

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung von CFK-Medien in der nichtlinearen Optik (NLO) und Laseroptik, insbesondere in Laseranordnungen.

Die Verwendung von CFK-Materialien in Lasern ist aus dem Stand der Technik bekannt. DE 196 27 350 beschreibt zum Beispiel eine Laseranordnung mit einem aktiven Lasermaterial und einem Resonator, wobei der Resonator helisch-doppelbrechende Spiegel bestehend aus einem CFK-Material enthält. Darüber hinaus wurden CFK-Materialien auch als aktives Material zur Verwendung in Lasern ohne Spiegel vorgeschlagen, z. B. in reiner Form oder mit Zusatz von Farbstoffen wie Fluoreszenz- oder Phosphorenzfarbstoffen. US 3,771,065 beschreibt zum Beispiel einen Laser enthaltend ein flüssiges Lasermedium bestehend aus einer CFK-Mischung und einem Fluoreszenzfarbstoff.

Aufgrund ihrer periodischen Struktur können CFKs als eindimensional photonische "bandgap"-Materialien wirken, die Reflektion von zirkular polarisiertem Licht zeigen, dessen Reflektionsbande von der Doppelbrechung des CFKs abhängt und dessen Drehsinn dem der cholesterischen Helix entspricht. Wenn das CFK-Material angeregt wird, üblicherweise im UV-Bereich, und die Emissionswellenlänge mit der Reflektionswellenlänge der cholesterischen Helix übereinstimmt, kann "Selbst-Lasing" durch einen "feedback"-Prozess auftreten. Die Emission wird an den Rändern der Reflektionsbande verstärkt. Insbesondere in Farbstoff-dotierten CFK-Medien wurden niedrige Lasing-Schwellen und hohe Ausbeuten beobachtet. In dotierten Systemen ist vor allem der Energietransfer vom chiralen CFK-Material zum aktiven (Farbstoff-) Material von großer Bedeutung für die Lasereigenschaften.

Neuere Publikationen wie z. B. E. Yablanovitch, Phys. Rev. Lett. 58(20), 2059 (1987), J. Dowling, M. Scalora, M. Bloemer, M. Bowden, J. Appl. Phys. 75(4), 1896 (1994), V. Kopp, B. Fan, H. Vithana, A. Genack, Optics Letters 23(21), 1707 (1998) und P. Palffy-Muhoray, A. Munoz, B. Taheri, R. Twieg, SID Digest, 1170 (2000) beschreiben unter anderem den Einfluß des Fluoreszenzspektrums und der Struktur des Farbstoffs, sowie dessen Orientierung in der CFK-Wirtsphase, auf die Lasereigenschaften. Der Einfluß der physikalischen Eigenschaften des CFK-Mediums auf die Lasereigenschaften wurde bisher jedoch im Stand der Technik nicht ausführlich untersucht.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Lasereigenschaften von
niedermolekularen CFK-Materialien durch das Auftreten von Störungen oder
Defekten in der cholesterischen Phasenstruktur beeinträchtigt werden, die
5 durch die beim Laserprozess abgeführte Wärme entstehen. So kann zum
Beispiel Wärmedissipation aufgrund der Temperaturabhängigkeit der
cholesterischen Helixganghöhe eine lokale Veränderung der Ganghöhe und
damit eine Störung der cholesterischen Phasenstruktur verursachen.

10 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach CFK-Medien zur
Verwendung in Lasern, insbesondere als Wirtsphase für Farbstoffe wie
Fluoreszenzfarbstoffe, die niedrige Lasing-Schwellen sowie hohe
Lasereffizienz ermöglichen. Die CFK-Materialien sollten insbesondere eine
gezielte Einstellung des Reflektionsbandes und seine Anpassung an die
15 Emissionswellenlänge des aktiven (Farbstoff-)Materials im Laser
ermöglichen, um eine Optimierung des Energietransferprozesses vom
CFK-Material zum aktiven Material zu erreichen. Darüber hinaus sollten
die CFK-Materialien eine breite cholesterische Phase, eine niedrige
kristallin-cholesterische oder smektisch-cholesterische Phasenübergangs-
20 temperatur, einen hohen Klärpunkt, eine geeignete Doppelbrechung, und
eine geringe Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge zeigen.
Weiterhin sollten die CFK-Materialien eine geringe Absorption im Bereich
der Anregungswellenlänge des Lasermaterials besitzen, um eine
verbesserte Lasereffizienz zu ermöglichen.

25 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, CFK-Medien bereitzustellen,
insbesondere zur Verwendung in flexoelektrischen, SSCT- und PSCT-
Anzeigen und anderen bistabilen CFK-Anzeigen, in Aktivmatrix-CFK-
Anzeigen, sowie in Lasern, welche die oben genannten geforderten
30 Eigenschaften aufweisen und die Nachteile der aus dem Stand der
Technik bekannten Medien nicht oder nur in geringem Maße besitzen.

Es wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch Bereitstellung von
erfindungsgemäßen Medien gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium mit helikal verdrillter Struktur enthaltend eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß

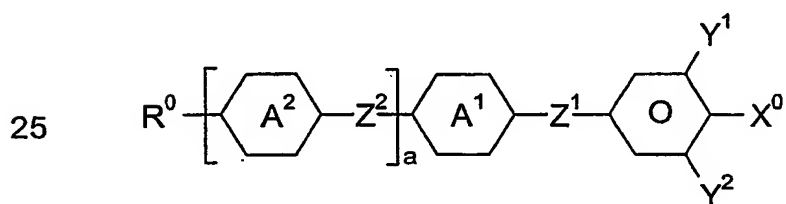
5 die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält, deren Verdrillungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und

10 die nematische Komponente eine oder mehrere Verbindungen mit einer 3,4,5-Trifluorphenylgruppe enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium mit helikal verdrillter Struktur enthaltend eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente, dadurch gekennzeichnet daß

15 die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält, deren Verdrillungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und

20 die nematische Komponente eine oder mehrere Verbindungen der Formel I

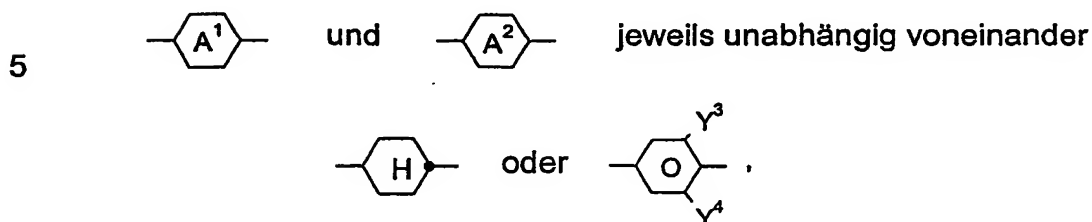


enthält, worin

30 R^0 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils

35 unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-,

-O-CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



10 Y¹ bis Y⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-CO-, -CO-S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

15

X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und

20

a 0 oder 1

bedeuten.

25 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen CFK-Medien für elektrooptische, laseroptische und nichtlineare optische Zwecke, insbesondere in bistabilen CFK-Anzeigen, SSCT-, PSCT- und flexoelektrischen Anzeigen, insbesondere solche mit

30 Aktivmatrix-Adressierung, und in Lasern.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrooptische Anzeige, insbesondere eine bistabile, CFK-, SSCT-, PSCT- oder flexoelektrische Anzeige, mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung

35 eine Zelle bilden, und einem in der Zelle befindlichen CFK-Medium, wobei

das CFK-Medium ein erfindungsgemäßes Medium ist, und die Anzeige vorzugsweise mit Aktivmatrix-Adressierung betrieben wird.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Laser oder eine Laseranordnung, vorzugsweise ohne Spiegel, enthaltend ein erfindungsgemäßes CFK-Medium und optional einen oder mehrere Farbstoffe wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe, als Resonator und/oder aktives Lasermaterial.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein aktives Lasermaterial oder ein Resonator für Laseranwendungen, enthaltend ein erfindungsgemäßes CFK-Medium und optional einen oder mehrere Farbstoffe wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium mit helikal verdrehter Struktur enthaltend eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente, insbesondere ein Medium wie vor- und nachstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß
- 20 die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält, deren Verdrehungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und
- 25 das Medium bei einer Wellenlänge von 355 nm oder mehr keine oder vernachlässigbare Absorption zeigt.
- 30 Der Begriff "vernachlässigbare Absorption" bedeutet, daß das erfindungsgemäße Medium im definierten Wellenlängenbereich eine Transmission von mehr als 95 %, d.h. eine Absorption von 5 % oder weniger aufweist. Besonders bevorzugt sind Medien, bei denen die Absorption im definierten Wellenlängenbereich 3 % oder weniger, insbesondere 1,5 % oder weniger, besonders bevorzugt 1 % oder weniger, ganz besonders bevorzugt 0,5 % oder weniger beträgt.
- 35 Die erfindungsgemäßen CFK-Medien ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. Die

erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

- 5 Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich insbesondere durch folgende Vorzüge aus
- sie besitzen einen breiten cholesterischen Phasenbereich insbesondere bei tiefen Temperaturen und einen hohen Klärpunkt,
 - 10 – sie besitzen eine geringe Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge,
 - sie besitzen eine geringe UV-Absorption und hohe UV-Stabilität.

15 Überraschend wurde insbesondere gefunden, daß es möglich ist, ein CFK-Medium entsprechend der vorliegenden Erfindung mit einer Reflektionswellenlänge im sichtbaren Bereich und einer cholesterischen Phase bei Raumtemperatur bereitzustellen, welches einen hohen Wert der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ und gleichzeitig einen hohen spezifischen Widerstand aufweist. Dies wird in den erfindungsgemäßen CFK-Medien

20 insbesondere durch Verwendung von Verbindungen der Formel I, zusammen mit hochverdrillenden chiralen Dotierstoffen wie unten beschrieben, erreicht. Die erfindungsgemäßen CFK-Medien zeigen außerdem bei Verwendung in CFK-Anzeigen hervorragende Eigenschaften bezüglich der Farbsättigung und der UV-Stabilität.

25 Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen CFK-Medien hervorragend zur Verwendung in Lasern geeignet sind, z.B. als helisch-doppelbrechender Spiegel, insbesondere jedoch im aktiven Lasermaterial als Wirtsphase für Farbstoffe wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe. In den

30 erfindungsgemäßen Medien kann die Reflektionsbande über einen breiten Wellenlängenbereich gezielt eingestellt und damit an die Emissionswellenlänge des Farbstoffs angepasst werden, was eine Optimierung des Energietransferprozesses vom CFK-Wirtsmedium zum aktiven Material ermöglicht. Darüber hinaus besitzen die

35 erfindungsgemäßen Medien eine geringe Temperaturabhängigkeit der Reflektionswellenlänge und lassen sich leicht in eine einheitliche planare

cholesterische Struktur orientieren, wodurch das Auftreten von Defektstrukturen beim Lasen vermindert und die Lasereffizienz erhöht wird.

5 Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen CFK-Medien gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Materialien eine deutlich verringerte UV-Absorption und deutlich verbesserte UV-Stabilität, wobei die weiteren erwünschten beziehungsweise erforderlichen Parameter im allgemeinen nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern ebenfalls deutlich verbessert sind.

10

So ist bei flüssigkristallinen Mischungen, die das erfindungsgemäße CFK-Medium umfassen, eine geringere Abnahme der Voltage Holding Ratio (VHR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] nach UV-Bestrahlung zu beobachten als bei herkömmlichen Mischungen. Vergleichbares gilt auch für die Veränderung des spezifischen Widerstands (SR) der Mischungen infolge UV-Behandlung: FK-Mischungen und FK-Anzeigen, die das erfindungsgemäße CFK-Medium enthalten, weisen nach UV-Behandlung
15 einen signifikant höheren spezifischen Widerstand auf und erweisen sich als weniger strahlungsempfindlich als Mischungen ohne erfindungsgemäßes Medium.

20

Bei Verwendung in einem Lasermedium ermöglicht die verringerte UV-Absorption der erfindungsgemäßen CFK-Medien eine deutliche Steigerung der Lasereffizienz, da die zur Anregung des aktiven Materials verwendete Strahlung, die typischerweise im UV-Bereich liegt, nicht oder in geringerem Maße durch das CFK-Wirtsmaterial absorbiert wird. Insbesondere bei einer Wellenlänge im Bereich von 355 nm, die einer typischen
25 Anregungswellenlänge von aktivem Material in Laseranordnungen entspricht, ist die Absorption von erfindungsgemäßen CFK-Medien deutlich verringert.

30

Besonders bevorzugt sind CFK-Medien, worin die nematische Komponente mehr als 20 %, insbesondere mehr als 40 %, besonders bevorzugt mehr als 50 % einer oder mehrerer Verbindungen mit einer
35

3,4,5-Trifluorphenylgruppe enthält. Ferner bevorzugt sind CFK-Medien, worin die nematische Komponente mindestens 60 %, insbesondere mindestens 75 % einer oder mehrerer Verbindungen mit einer 3,4,5-Trifluorphenylgruppe enthält.

5

Ferner bevorzugt sind CFK-Medien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, worin X^0 , Y^1 und Y^2 F bedeuten, sowie Medien enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, worin X^0 Cl, CF_3 , OCF_3 oder $OCHF_2$ bedeutet.

10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin Z^1 und Z^2 bevorzugt -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-CO-, -CO-S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂- oder eine Einfachbindung, insbesondere -COO-, -OCO-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂- oder eine Einfachbindung bedeuten.

15

Generell sind Verbindungen enthaltend eine 3,4,5-Trifluorphenylgruppe, die mit einer weiteren Phenylgruppe über ein Brückenglied -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF- oder -C≡C-, insbesondere -CF=CF-, verknüpft ist, zur Verwendung in erfindungsgemäßen CFK-Medien, insbesondere für erfindungsgemäße CFK-Anzeigen, weniger bevorzugt.

20

Ferner sind CFK-Medien enthaltend ein Verbindung der Formel I, worin R^0 Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, a 0 oder 1, A^1 1,4-Phenylen, A^2 1,4-Cyclohexylen, X^0 F, Cl oder CN, Z^1 CF=CF und Z^2 eine Einfachbindung bedeuten, insbesondere zur Verwendung in CFK-Anzeigen weniger bevorzugt.

25

Die Verbindungen der Formeln I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formeln I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu

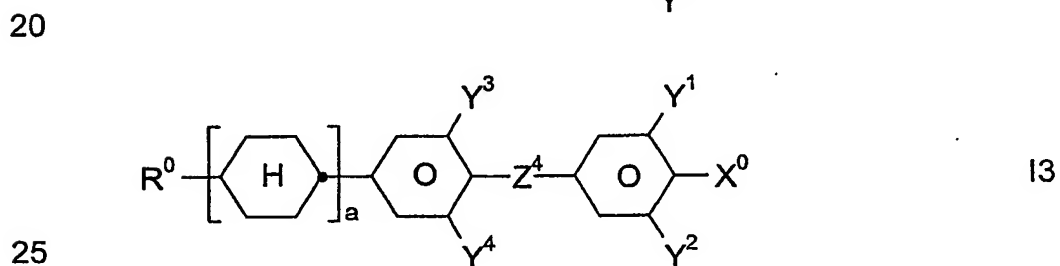
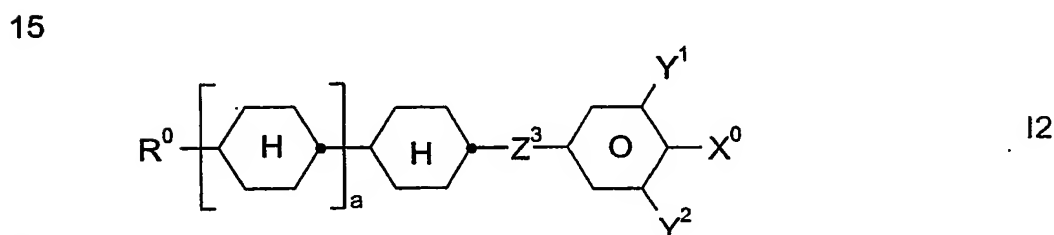
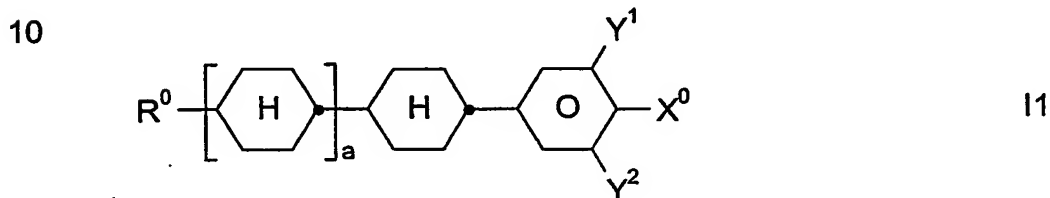
30

35

beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren. Die Verbindungen der Formeln I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich.

5 Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

Die Verbindungen der Formel I sind vorzugsweise ausgewählt aus folgenden Formeln



worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 und a die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,

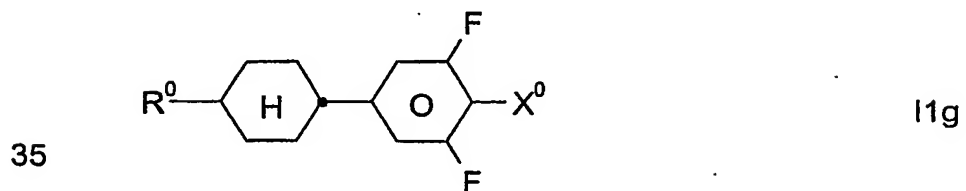
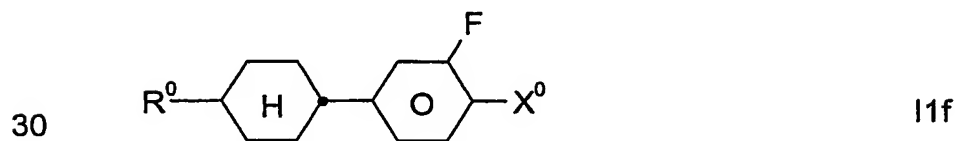
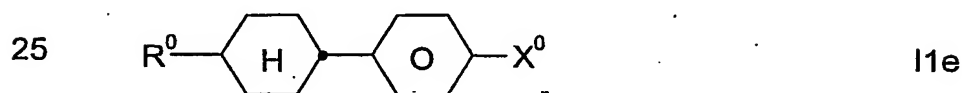
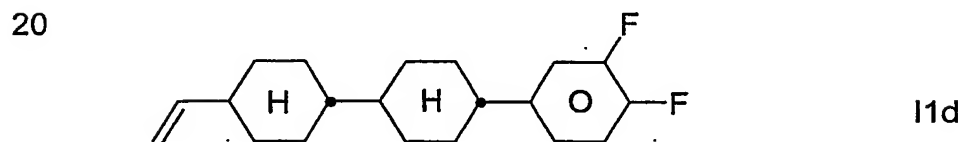
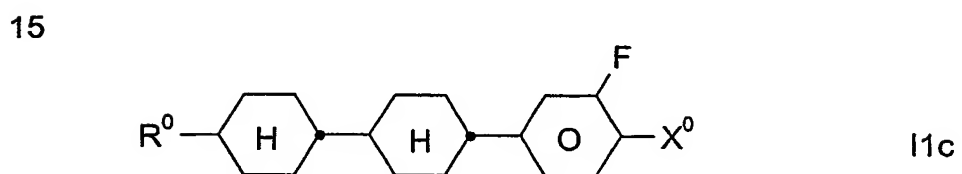
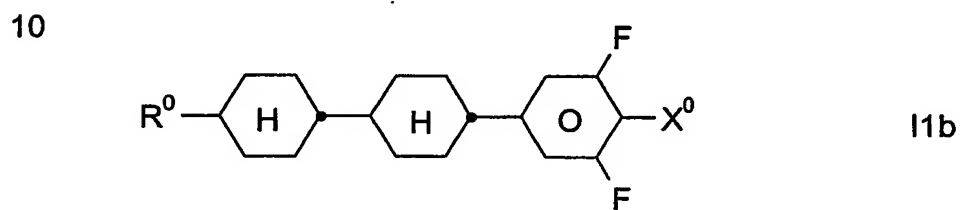
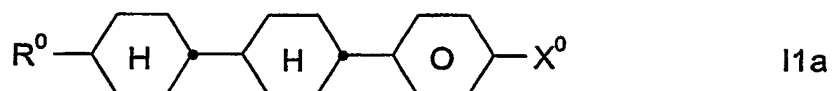
30 R^0 vorzugsweise n-Alkyl, Alkoxy, Fluoralkyl, Alkenyl oder Oxaalkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

Z^3 jeweils unabhängig voneinander COO, C_2H_4 , CF_2O oder C_2F_4 , und

35 Z^4 jeweils unabhängig voneinander COO, CF_2O , C_2F_4 oder eine Einfachbindung

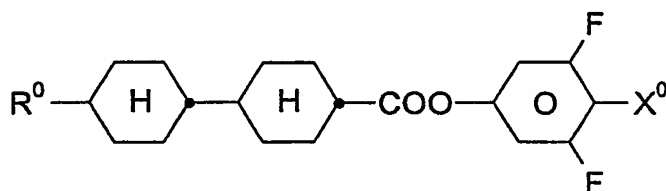
bedeuten.

Die Verbindungen der Formel I1 sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe

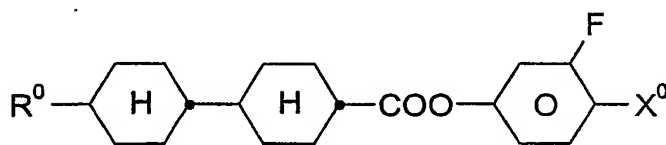


worin R^0 und X^0 die in Formel I angegebene Bedeutung haben, R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X^0 besonders bevorzugt F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder $OCHF_2$ bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I1a, insbesondere solche worin X^0 OCF_3 bedeutet, und Verbindungen der Formel I1b, insbesondere solche worin X^0 F bedeutet.

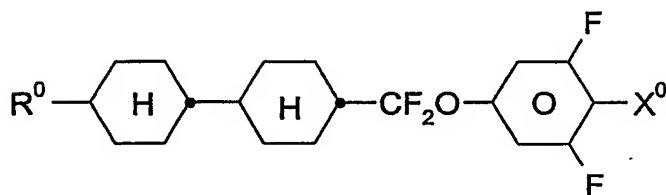
Die Verbindungen der Formel I2 sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe



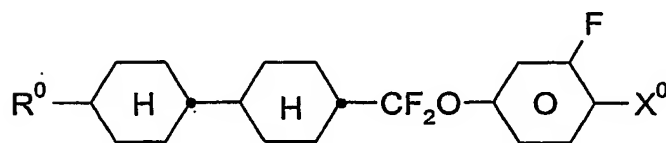
I2a



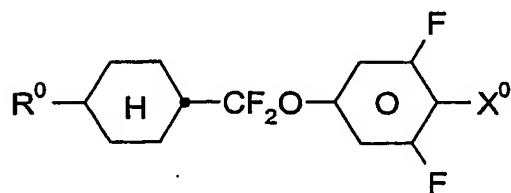
I2b



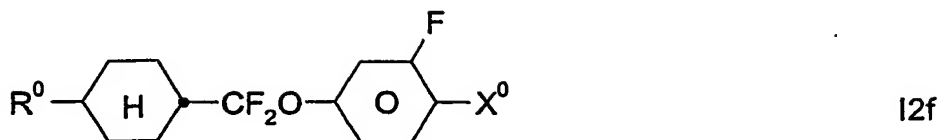
I2c



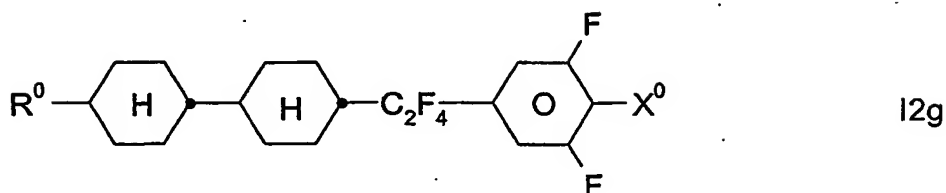
I2d



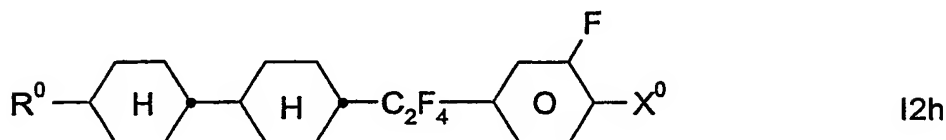
I2e



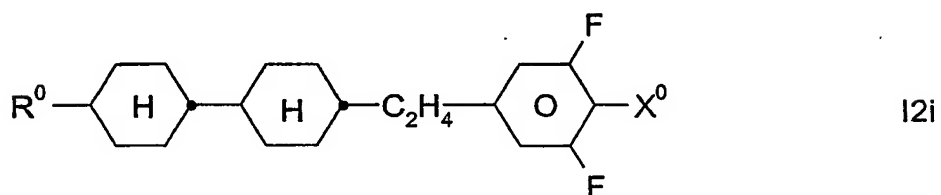
5



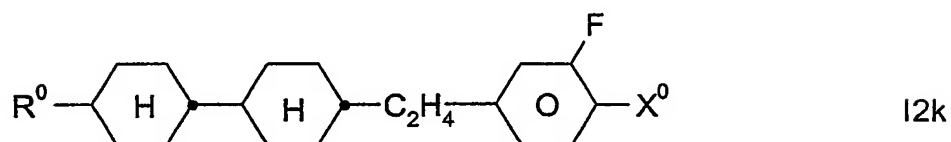
10



15



20



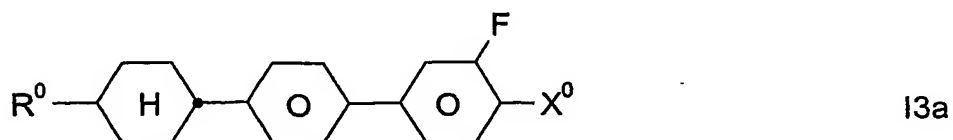
25

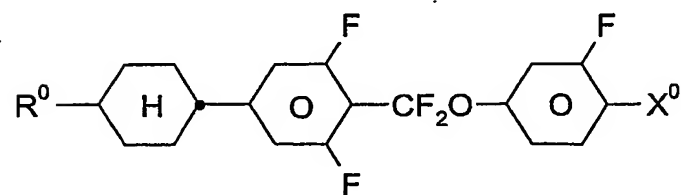
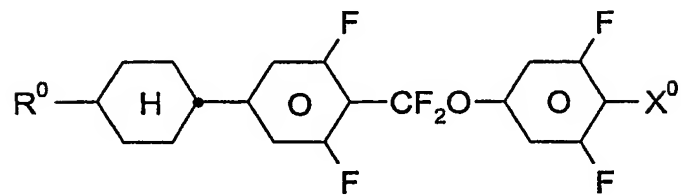
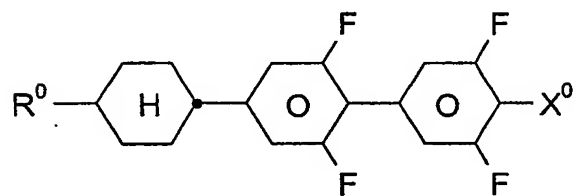
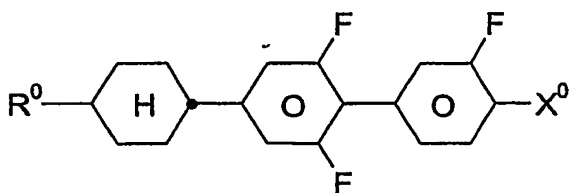
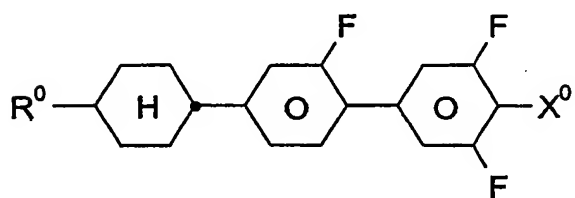
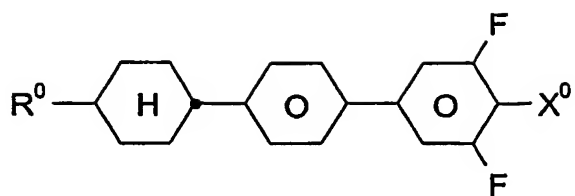
worin R^0 und X^0 die in Formel I angegebene Bedeutung haben, R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X^0 bevorzugt OCF_3 oder F, besonders bevorzugt F bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I2a, I2b und I2c, ferner I2i und I2k, insbesondere solche, worin X^0 F bedeutet.

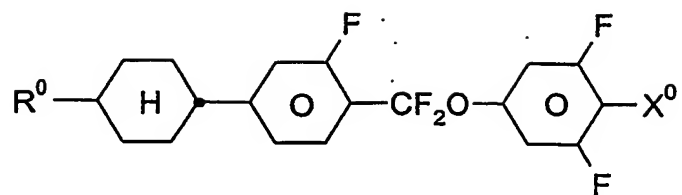
30

Die Verbindungen der Formel I3 sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe

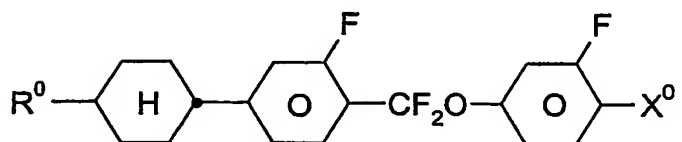
35



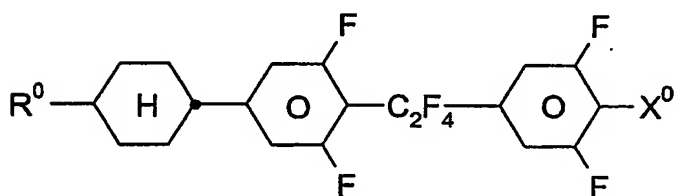




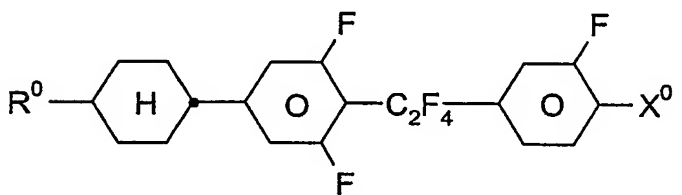
13h



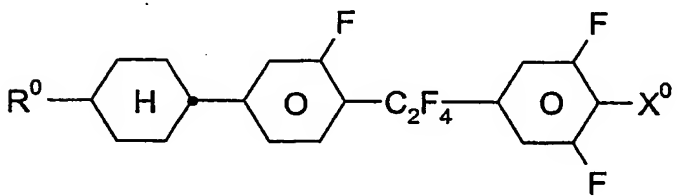
13i



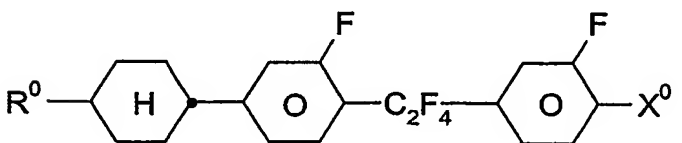
13k



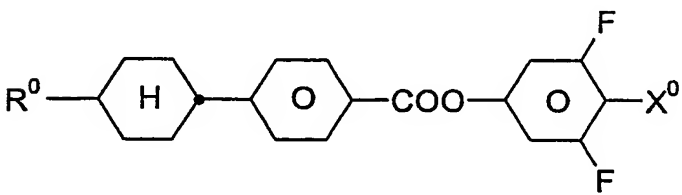
13l



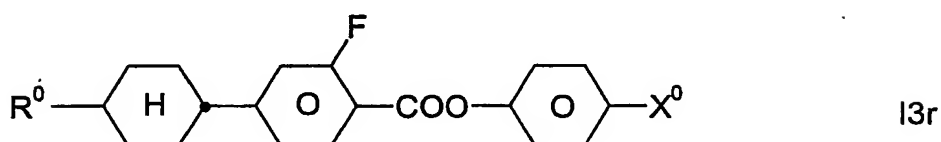
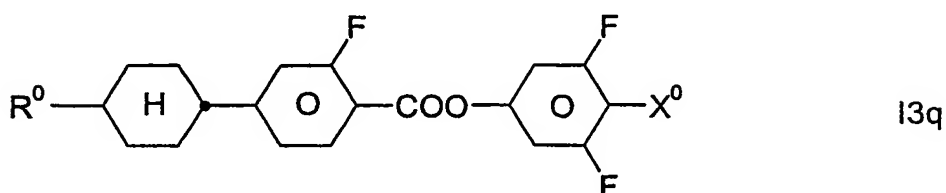
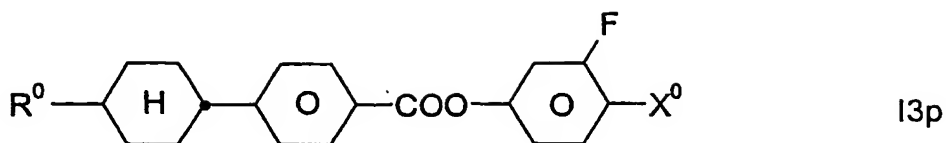
13m



13n



13o

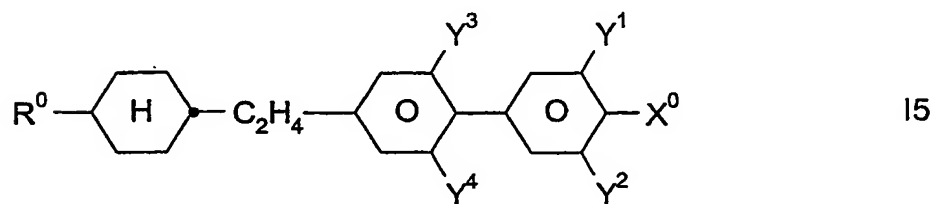
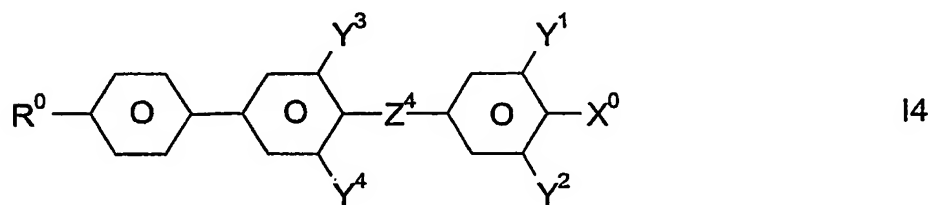


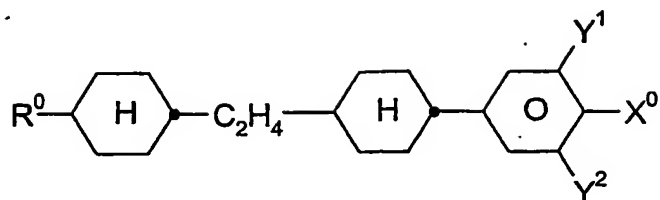
20

worin R^0 und X^0 die in Formel I angegebene Bedeutung haben, R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X^0 bevorzugt OCF_3 oder F, besonders bevorzugt F bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I3a, I3b und I3c, insbesondere solche worin X^0 F bedeutet.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Medium zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus folgenden Formeln





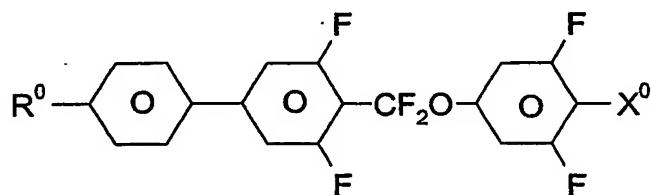
I6

5

worin R^0 , Z^4 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 die in Formel I angegebene Bedeutung haben.

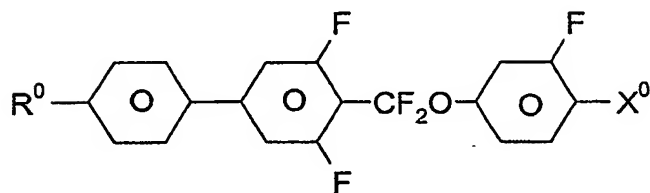
10

Die Verbindungen der Formel I4 sind vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe



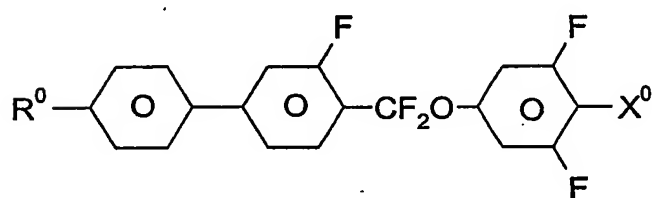
I4a

15



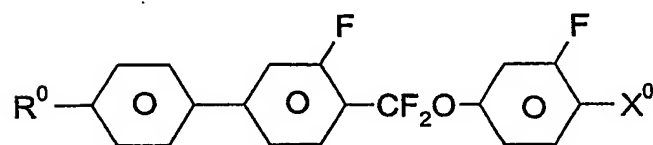
I4b

20



I4c

25

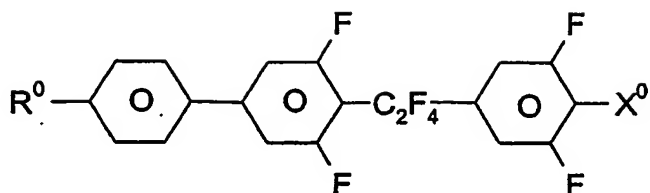


I4d

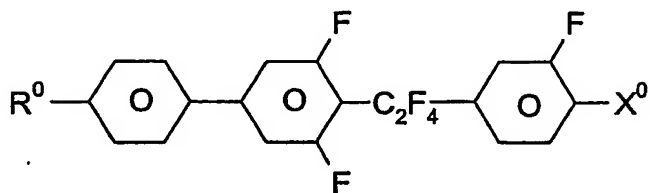
30

35

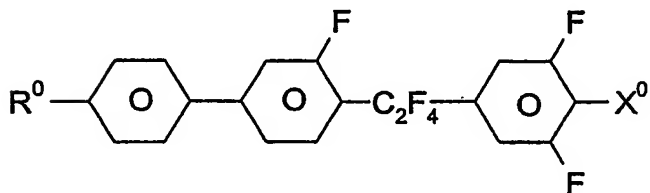
- 26 -



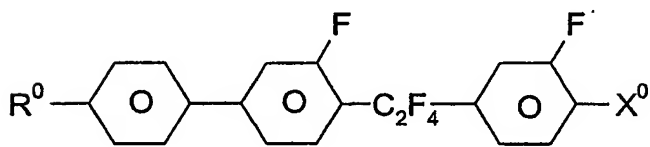
I4e



I4f



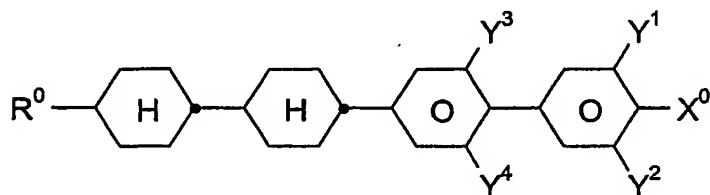
I4g



I4h

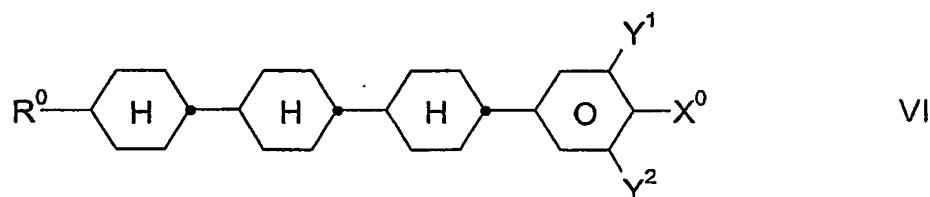
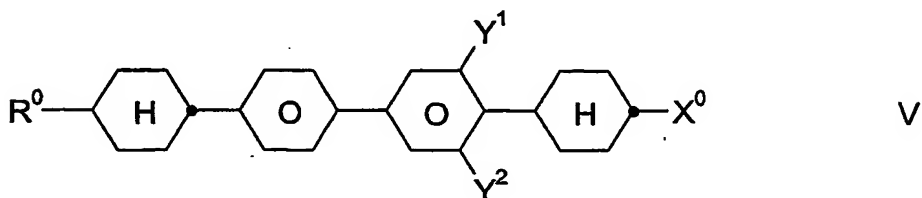
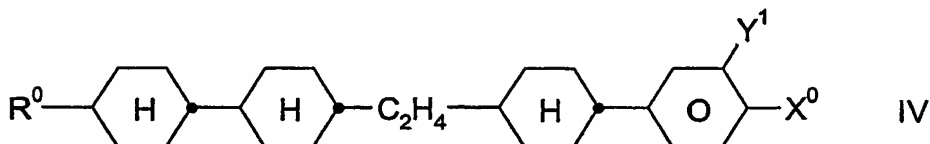
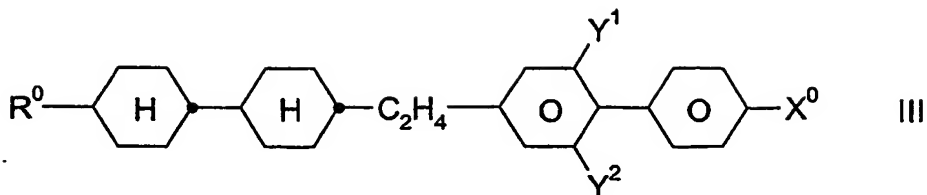
worin R^0 und X^0 die oben angegebene Bedeutung haben, und R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und X^0 bevorzugt OCF_3 oder F, besonders bevorzugt F bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I4a und I4b, insbesondere solche, worin X^0 F bedeutet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Medium zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe



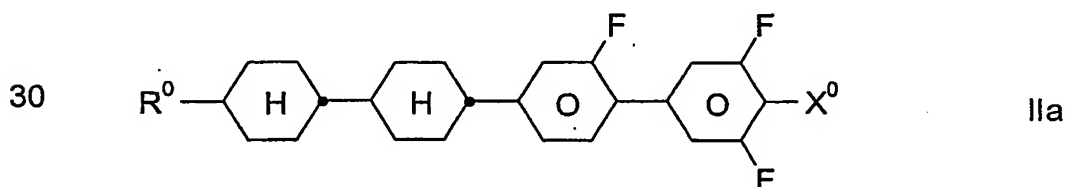
II

- 27 -



25 worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 die in Formel I angegebene Bedeutung haben, X^0 vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$ ist, und X^0 zusätzlich auch Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen bedeuten kann.

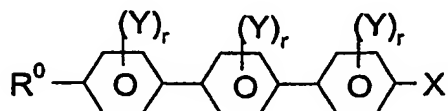
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa



35 worin R^0 und X^0 , die oben angegebene Bedeutung besitzen und X^0 vorzugsweise F bedeutet.

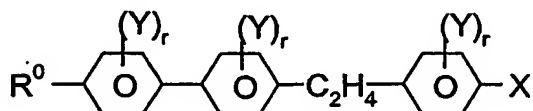
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Medium zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe

5



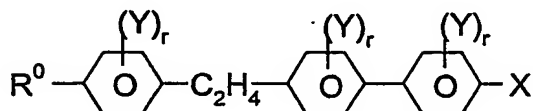
VII

10



VIII

15



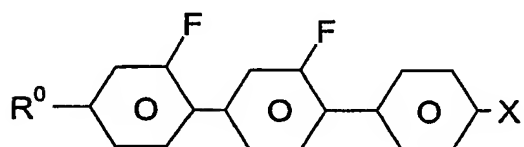
IX

20

worin R^0 die in Formel I angegebene Bedeutung hat, X eine der für X^0 in Formel I angegebenen Bedeutungen hat oder Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils 1 bis 6 C-Atomen bedeutet, Y H, F, CN oder Cl und r 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

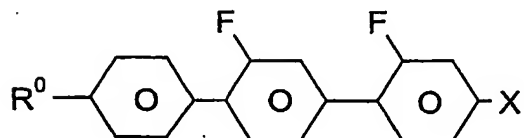
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe

25



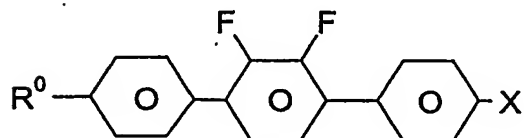
VIIa

30

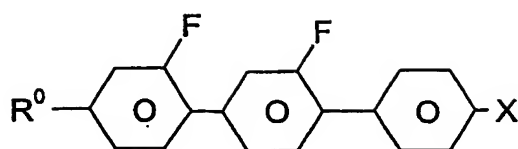


VIIb

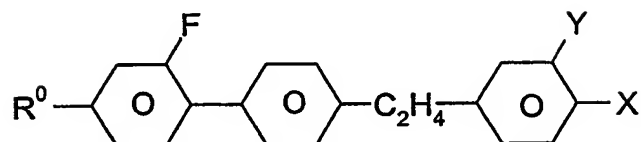
35



VIIc



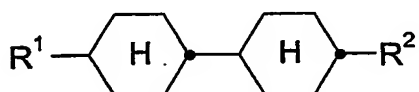
VIIId



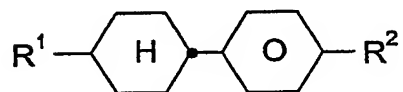
VIIIa

worin R^0 und X die oben angegebene Bedeutung haben, Y H oder F, vorzugsweise F, R^0 besonders bevorzugt n-Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen, und X in Formel VIIa, VIIb und VIIIa vorzugsweise F oder Cl, in Formel VIIc und VIIId vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, bedeutet.

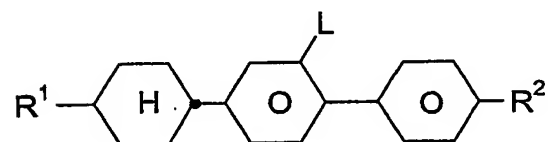
In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Medium zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe



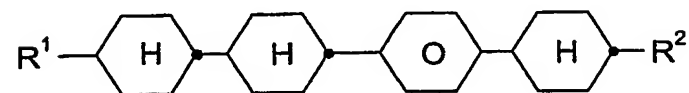
X



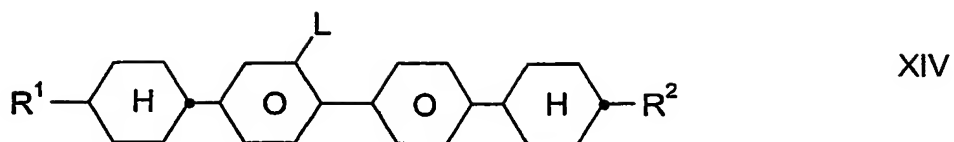
XI



XII

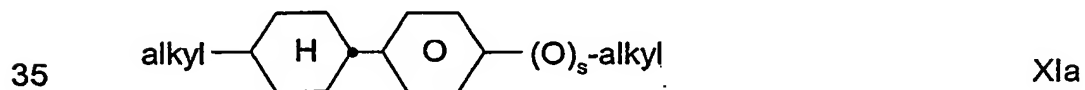
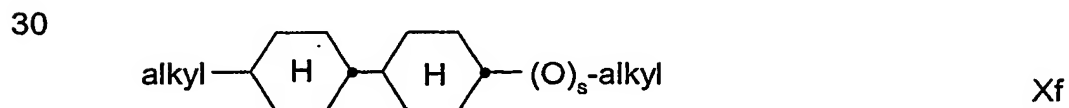
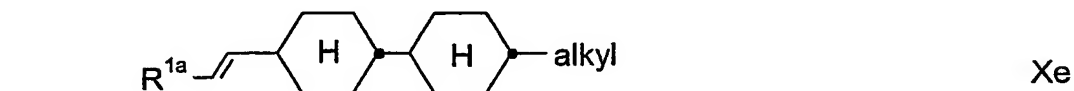
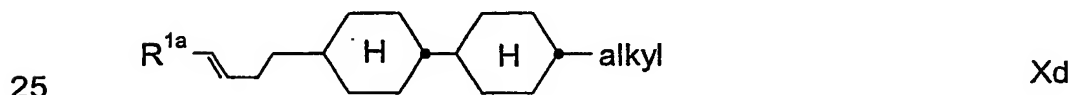
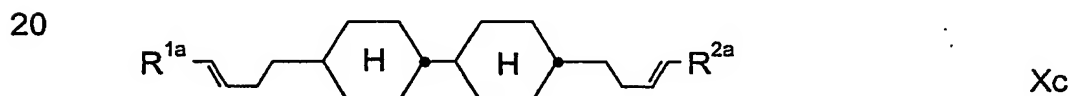
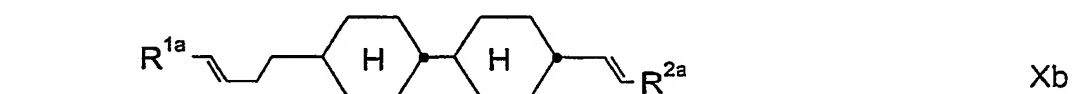
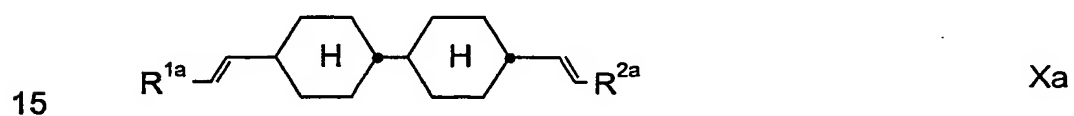


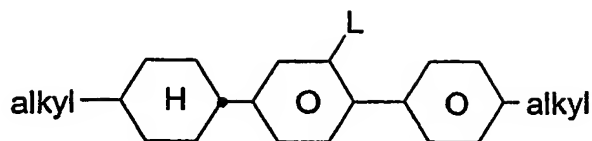
XIII



5 worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen und L H oder F bedeuten. In den Verbindungen der Formel XI, XII und XIII bedeuten R¹ und R² vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen.

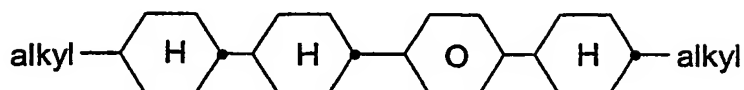
10 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:





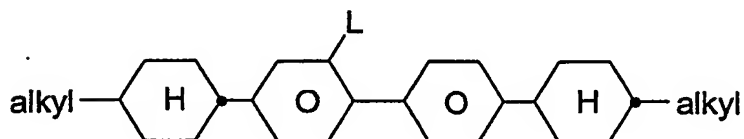
XIIa

5



XIIIa

10



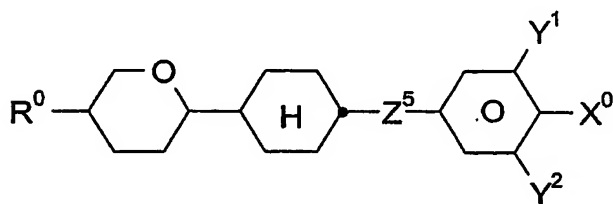
XIVa

15

worin R^{1a} und R^{2a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder $n-C_3H_7$, alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen, s 0 oder 1 und L H oder F bedeuten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Medium zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formel

20



XXI

25

worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 die in Formel I angegebene Bedeutung besitzen,

30

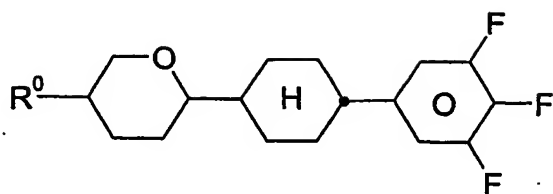
R^0 vorzugsweise n-Alkyl, Alkoxy, Fluoralkyl, Alkenyl oder Oxaalkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

Z^5 CF_2O , C_2F_4 oder eine Einfachbindung

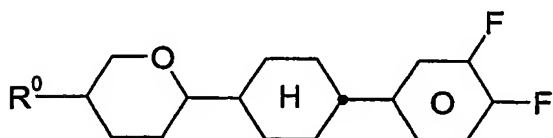
bedeuten.

35

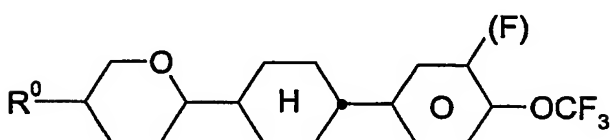
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen ausgewählt aus der folgenden Gruppe:



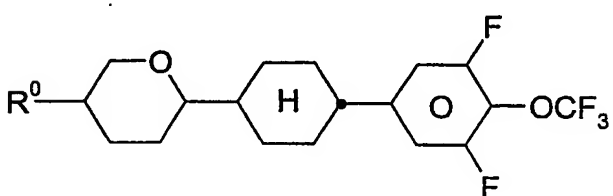
XXI1



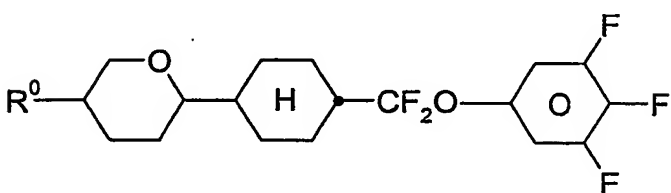
XXI2



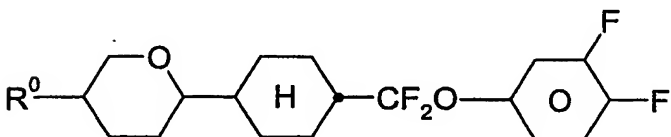
XXI3



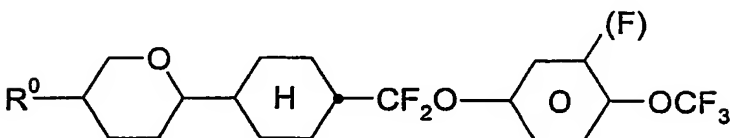
XXI4



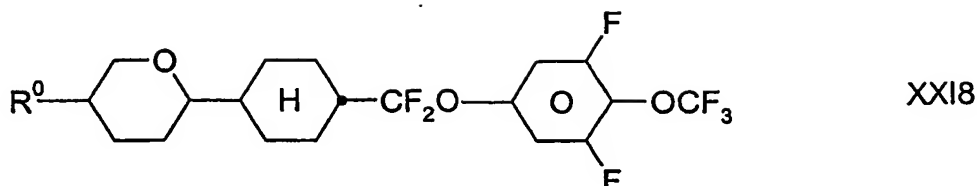
XXI5



XXI6



XXI7



5

worin R^0 die oben angegebene Bedeutung hat, vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, und (F) H oder F bedeutet. Ganz besonderes bevorzugt sind Verbindungen der Formel XXI1 und XXI8.

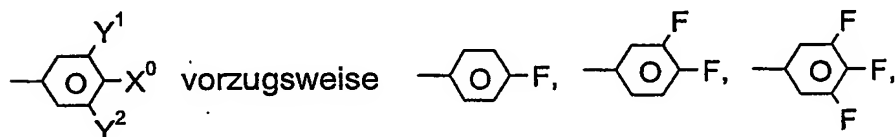
10

Die Verbindungen der Formel VII und XIII sind vorzugsweise so ausgewählt, daß sie keine oder vernachlässigbare Absorption bei einer Wellenlänge von 355 oder mehr aufweisen.

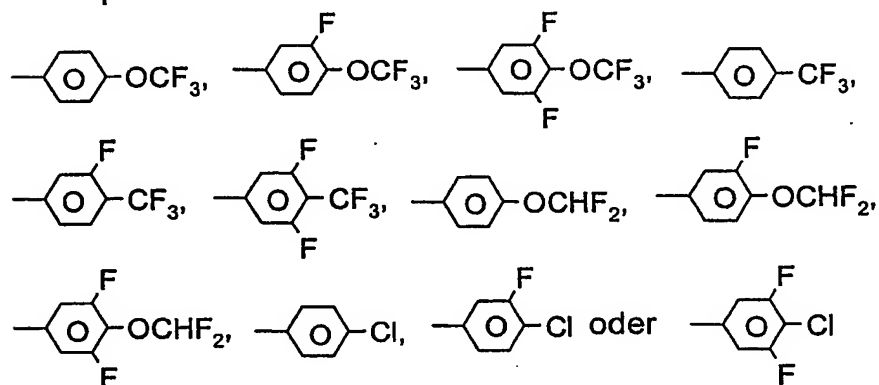
15

In den vor- und nachstehend genannten Formeln bedeutet die Gruppe

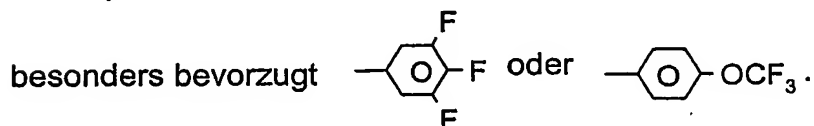
20



25



30



Die optisch aktive Komponente enthält einen oder mehrere chirale Dotierstoffe, deren Verdrillungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des FK-Mediums kleiner oder gleich $1 \mu\text{m}$ ist.

35

Die Helixganghöhe des Mediums beträgt vorzugsweise von 130 bis 1000 nm, insbesondere von 200 bis 750 nm, besonders bevorzugt von 300 bis 450 nm.

- 5 Vorzugsweise ist die Helixganghöhe so gewählt, daß das Medium Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich reflektiert. Der Begriff "sichtbarer Wellenlängenbereich" bzw. "sichtbares Spektrum" umfaßt typischerweise den Bereich der Wellenlängen von 400 bis 800 nm. Im Vor- und
10 Nachstehenden soll dieser Begriff jedoch auch den Bereich der Wellenlängen von 200 bis 1200 nm einschließlich des UV- und Infrarot (IR)-Bereichs sowie des fernen UV- und fernen IR-Bereichs umfassen.

- Die Reflektionswellenlänge des erfindungsgemäßen FK-Mediums ist vorzugsweise im Bereich von 200 bis 1500 nm, insbesondere 300 bis 1200
15 nm, besonders bevorzugt von 350 bis 900 nm, ganz besonders bevorzugt von 400 bis 800 nm. Weiterhin bevorzugt sind FK-Medien mit einer Reflektionswellenlänge von 400 bis 700, insbesondere 400 bis 600 nm.

- Die vor- und nachstehend angegebenen Wellenlängenwerte beziehen sich
20 auf die Halbwertsbreite der Reflektionsbande, falls nicht anders angegeben.

- Das Verhältnis d/p zwischen Schichtdicke der Flüssigkristallzelle d (Abstand der Trägerplatten) in einer erfindungsgemäßen CFK-Anzeige und
25 natürlicher Helixganghöhe p des FK-Mediums ist vorzugsweise größer 1, insbesondere im Bereich von 2 bis 20, besonders bevorzugt von 3 bis 15, ganz besonders bevorzugt von 4 bis 10.

- Der Anteil der optisch aktiven Komponente im erfindungsgemäßen FK-Medium beträgt vorzugsweise $< 20\%$, insbesondere $< 10\%$, besonders
30 bevorzugt von 0.01 bis 7 %, ganz besonders bevorzugt von 0.1 bis 5 %. Die optisch aktive Komponente enthält vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1, 2, 3 oder 4 chirale Verbindungen.

- 35 Die chiralen Dotierstoffe sollten vorzugsweise ein hohes Verdrillungsvermögen ("helical twisting power", HTP) mit geringer

5 Temperaturabhängigkeit aufweisen. Ferner sollten sie eine gute Löslichkeit in der nematischen Komponente besitzen und die flüssigkristallinen Eigenschaften des FK-Mediums nicht oder nur in geringem Maße beeinträchtigen. Sie können gleichen oder entgegengesetzten Drehsinn und gleiche oder entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit der Verdrillung aufweisen.

10 Besonders bevorzugt sind Dotierstoffe mit einer HTP von $20 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr, insbesondere von $40 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr, besonders bevorzugt von $70 \mu\text{m}^{-1}$ oder mehr.

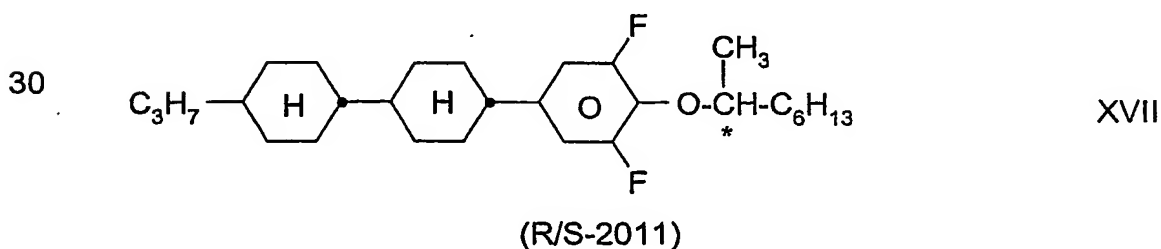
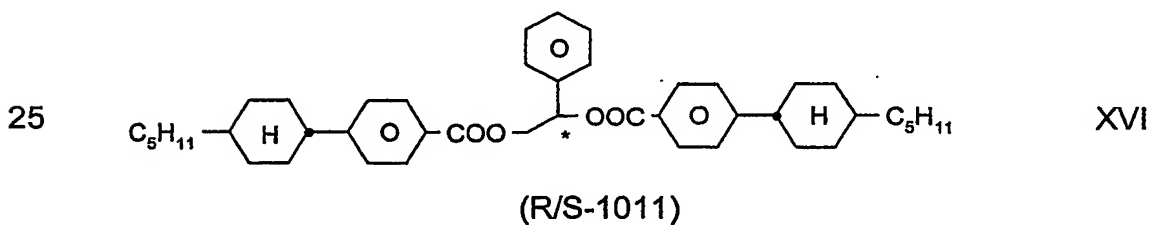
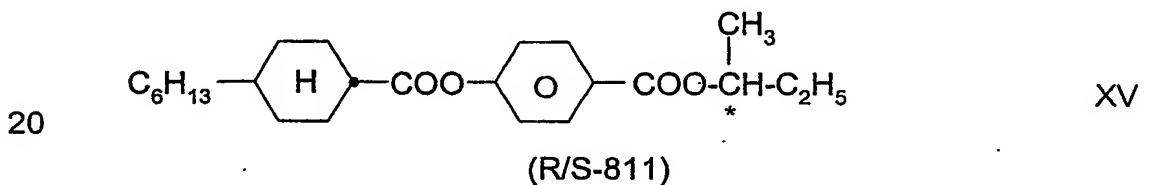
15 Für die optisch aktive Komponente stehen dem Fachmann eine Vielzahl zum Teil kommerziell erhältlicher chiraler Dotierstoffe zur Verfügung, wie z.B. Cholesterylnonanoat, R/S-811, R/S-1011, R/S-2011, R/S-3011 oder CB15 (Merck KGaA, Darmstadt).

20 Besonders geeignete Dotierstoffe sind Verbindungen, die einen oder mehrere chirale Reste und eine oder mehrere mesogene Gruppen, oder eine oder mehrere aromatische oder alicyclische Gruppen, die mit dem chiralen Rest eine mesogene Gruppe bilden, aufweisen.

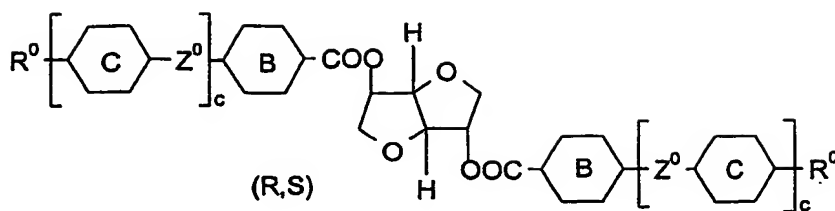
25 Geeignete chirale Reste sind beispielsweise chirale verzweigte Kohlenwasserstoffreste, chirale Ethandiole, Binaphthole oder Dioxolane, ferner ein- oder mehrbindige chirale Reste ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Zuckerderivate, Zuckeralkohole, Zuckersäuren, Milchsäuren, chirale substituierte Glykole, Steroidderivate, Terpendervative, Aminosäuren oder Sequenzen von wenigen, vorzugsweise 1-5, Aminosäuren.

30 Bevorzugte chirale Reste sind Zuckerderivate wie Glucose, Mannose, Galactose, Fructose, Arabinose, Dextrose; Zuckeralkohole wie beispielsweise Sorbitol, Mannitol, Iditol, Galactitol oder deren Anhydroderivate, insbesondere Dianhydrohexite wie Dianhydrosorbit (1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit, Isosorbit), Dianhydromannit (Isosorbit) oder
35 Dianhydroidit (Isoidit); Zuckersäuren wie beispielsweise Gluconsäure, Gulonsäure, Ketogulonsäure; chirale substituierte Glykolreste wie

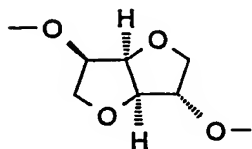
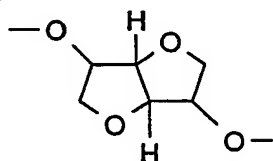
- beispielsweise Mono- oder Oligoethylen- oder propylenglykole, worin eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch Alkyl oder Alkoxy substituiert sind; Aminosäuren wie beispielsweise Alanin, Valin, Phenylglycin oder Phenylalanin, oder Sequenzen von 1 bis 5 dieser Aminosäuren;
- 5 Steroidderivate wie beispielsweise Cholesteryl- oder Cholsäurereste; Terpenderivate wie beispielsweise Menthyl, Neomenthyl, Campheyl, Pineyl, Terpineyl, Isolongifolyl, Fenchyl, Carreyl, Myrthenyl, Nopyl, Geraniyl, Linaloyl, Neryl, Citronellyl oder Dihydrocitronellyl.
- 10 Geeignete chirale Reste und mesogene chirale Verbindungen sind beispielsweise in DE 34 25 503, DE 35 34 777, DE 35 34 778, DE 35 34 779 und DE 35 34 780, DE-A-43 42 280, EP-A-1 038 941 und DE-A-195 41 820 beschrieben.
- 15 Besonders bevorzugt sind Dotierstoffe ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Verbindungen der folgende Formeln.



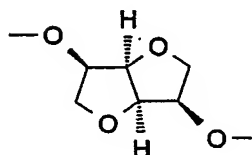
- 35 Weitere bevorzugte Dotierstoffe sind Derivate des Isosorbid, Isomannit oder Isoidit der folgenden Formel



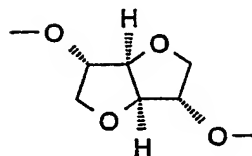
10 worin die Gruppe



(Dianhydrosorbitol),



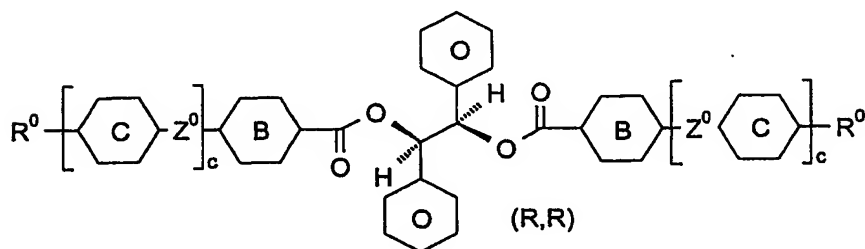
(Dianhydromannitol), oder



(Dianhydroiditol),

25 vorzugsweise Dianhydrosorbitol, bedeutet,

sowie chirale Ethandiole wie z.B. Diphenylethandiol (Hydrobenzoin),
insbesondere mesogene Hydrobenzoinderivate der folgenden Formel



einschließlich der jeweils nicht gezeigten (R,S), (S,R), (R,R) und (S,S) Enantiomere,

worin

5

B und C jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, welches auch durch L mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, oder 1,4-Cyclohexylen,

10

L H, F, Cl, CN oder optional halogeniertes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkoxycarbonyloxy mit 1-7 C-Atomen,

15

c 0 oder 1,

Z⁰ -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, und

R⁰ Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylcarbonyloxy mit 1-12 C-Atomen

20

bedeuten.

Die Verbindungen der Formel XVIII sind in WO 98/00428 beschrieben. Die Verbindungen der Formel XIX sind in GB-A-2 328 207 beschrieben.

25

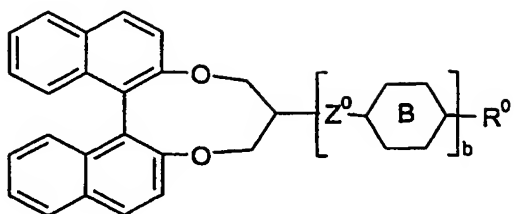
Ganz besonders bevorzugte Dotierstoffe sind chirale Binaphthyl-derivate wie in WO 02/94805 beschrieben, chirale Binaphthol-Acetalderivate wie in WO 02/34739 beschrieben, chirale TADDOL-Derivate wie in WO 02/06265 beschrieben, sowie chirale Dotierstoffe mit mindestens einer fluorierten Brückengruppe und einer endständigen oder zentralen chiralen Gruppe wie in WO 02/06196 und WO 02/06195 beschrieben.

30

Besonders bevorzugt sind chirale Binaphthyl-derivate der Formel XX

35

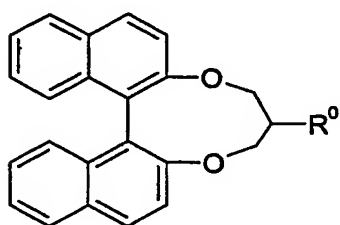
5



XX

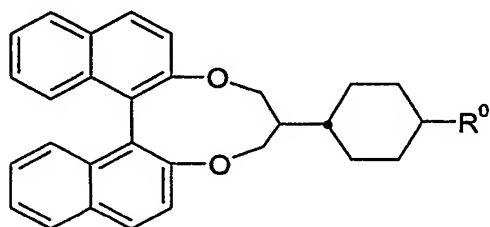
insbesondere solche ausgewählt aus folgenden Formeln

10



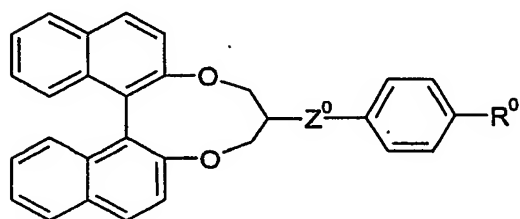
XXa

15



XXb

20



XXc

25

30

worin B, R⁰ und Z⁰ die in Formel XVIII angegebene Bedeutung haben und b 0, 1 oder 2 ist, und Z⁰ insbesondere -OCO- oder eine Einfachbindung bedeutet.

35

Insbesondere die Dotierstoffe der oben genannten Formeln XVIII, XIX und XX zeigen eine gute Löslichkeit in der nematischen Komponente, und induzieren eine cholesterische Struktur mit hoher Verdrillung und geringer Temperaturabhängigkeit der Helixganghöhe und der Reflektionswellenlänge. Dadurch können selbst bei Verwendung nur eines

dieser Dotierstoffe in geringen Mengen erfindungsgemäße CFK-Medien mit Reflektionsfarben im sichtbaren Wellenlängenbereich von hoher Brillanz und geringer Temperaturabhängigkeit erzielt werden, die sich vor allem für den Einsatz in SSCT- und PSCT-Anzeigen eignen.

5

Dies ist ein bedeutender Vorteil gegenüber den CFK-Medien aus dem Stand der Technik, in denen üblicherweise mindestens zwei Dotierstoffe mit gleichem Drehsinn und entgegengesetzter Temperaturabhängigkeit der Verdrillung benötigt werden (zum Beispiel ein Dotierstoff mit positiver Temperaturabhängigkeit, d.h. Zunahme der Verdrillung mit steigender Temperatur, und ein Dotierstoff mit negativer Temperaturabhängigkeit), um eine Temperaturkompensation der Reflektionswellenlänge zu erzielen. Außerdem werden in den bekannten CFK-Medien häufig große Mengen an Dotierstoffen benötigt, um Reflektion im sichtbaren Bereich zu erzielen.

15

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher ein CFK-Medium, sowie eine CFK-Anzeige enthaltend dieses Medium, wie vor- und nachstehend beschrieben, worin die chirale Komponente nicht mehr als eine chirale Verbindung enthält, vorzugsweise in einer Menge von weniger als 15 %, insbesondere weniger als 10 %, besonders bevorzugt 5 % oder weniger. Die chirale Verbindung in diesen Medien ist besonders bevorzugt ausgewählt aus den in EP 01111954.2, WO 02/34739, WO 02/06265, WO 02/06196 und WO 02/06195 beschriebenen Verbindungen sowie aus den Verbindungen der Formeln XVIII, XIX und XX einschließlich deren bevorzugte Unterformeln. Ein CFK-Medium dieser bevorzugten Ausführungsform besitzt eine geringe Abhängigkeit der Reflektionswellenlänge λ von der Temperatur T über einen weiten Temperaturbereich.

25

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße CFK-Medien mit einer Temperaturabhängigkeit $d\lambda/dT$ von 0.6 nm/°C oder weniger, insbesondere 0.3 nm/°C oder weniger, ganz besonders bevorzugt 0.15 nm/°C oder weniger, vorzugsweise im Bereich zwischen 0 und 50 °C, insbesondere zwischen - 20 und 60 °C, besonders bevorzugt zwischen - 20 und 70 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von - 20 °C bis zu einer Temperatur von 10 °C, insbesondere 5 °C, unterhalb des Klärpunktes.

35

Soweit nicht anders angegeben, bedeutet $d\lambda/dT$ die lokale Steigung der Funktion $\lambda(T)$, wobei eine nichtlineare Funktion $\lambda(T)$ näherungsweise durch ein Polynom 2. oder 3. Grades beschrieben wird.

5

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bezieht sich auf ein erfindungsgemäßes CFK-Medium, welches eine oder mehrere Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe enthält. Solche CFK-Medien eignen sich besonders für einen Einsatz zum Beispiel in Polymer-Gel- oder PSCT-Anzeigen. Die polymerisierbaren Verbindungen können Bestandteil der nematischen und/oder chiralen Komponente sein oder eine zusätzliche Komponente des Mediums bilden.

10

15

Geeignete polymerisierbare Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und im Stand der Technik beschrieben. Die polymerisierbaren Verbindungen können zusätzlich auch mesogen oder flüssigkristallin sein. Sie können eine oder mehrere, vorzugsweise zwei polymerisierbare Gruppen enthalten. Typische Beispiele für nicht-mesogene Verbindungen mit zwei polymerisierbaren Gruppen sind Alkyldiacrylate oder Alkyldimethacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen. Typische Beispiele für nicht-mesogene Verbindungen mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylolpropantrimethacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat. Typische Beispiele für mesogene oder flüssigkristalline polymerisierbare Verbindungen sind zum Beispiel in WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, WO 95/22586 und WO 97/00600 beschrieben.

20

25

30

35

In den vor- und nachstehend genannten Formeln bedeutet der Begriff "fluoriertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 C-Atomen" vorzugsweise CF_3 , OCF_3 , CFH_2 , OCFH_2 , CF_2H , OCF_2H , C_2F_5 , OC_2F_5 , CFHCF_3 , CFHCF_2H , CFHCFH_2 , CH_2CF_3 , $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$, CH_2CFH_2 , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CFH_2 , OCFHCF_3 , OCFHCF_2H , OCFHCFH_2 , OCH_2CF_3 , $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{H}$, OCH_2CFH_2 , $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, OCF_2CFH_2 , C_3F_7 oder OC_3F_7 , insbesondere CF_3 , OCF_3 , CF_2H , OCF_2H , C_2F_5 , OC_2F_5 , CFHCF_3 , CFHCF_2H , CFHCFH_2 , $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$, CF_2CFH_2 , OCFHCF_3 , OCFHCF_2H , OCFHCFH_2 , $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, OCF_2CFH_2 , C_3F_7 oder OC_3F_7 , besonders bevorzugt OCF_3 oder OCF_2H .

5 Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

10 Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 15 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

20 Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

25 Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl, insbesondere F.

30 Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, 35 Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ und eine durch $-\text{CO}-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ oder eine Oxycarbonylgruppe $-\text{O}-\text{CO}-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-\text{CH}=\text{CH}-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder $\text{CO}-\text{O}$ oder $\text{O}-\text{CO}$ ersetzt

ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

10

Falls einer der oben genannten Reste einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF₃ ist in beliebiger Position.

15

Falls einer der oben genannten Reste einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

20

Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein. Sie können aber insbesondere als chirale Dotierstoffe geeignet sein, wenn sie optisch aktiv sind.

25

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

30

35

Falls einer der oben genannten Reste einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen CFK-Medien für elektrooptische Zwecke.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch eine elektrooptische Anzeige enthaltend erfindungsgemäße CFK-Medien, insbesondere eine SSCT-, PSCT- oder flexoelektrische Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, und einer in der Zelle befindlichen cholesterischen Flüssigkristallmischung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrooptische Aktivmatrix-Anzeige enthaltend erfindungsgemäße CFK-Medien, insbesondere eine AM-CFK-Anzeige, vorzugsweise eine AM-SSCT- oder PSCT-Anzeige, mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten, und einer in der Zelle befindlichen cholesterischen Flüssigkristallmischung, die vorzugsweise eine positive dielektrische Anisotropie und einen hohen spezifischen Widerstand aufweist.

Der Aufbau von bistabilen SSCT- und PSCT-Zellen ist beispielsweise in WO 92/19695, WO 93/23496, US 5,453,863 or US 5,493,430

beschrieben. Der Aufbau von Aktivmatrix-CFK-Anzeigen ist beispielsweise in WO 02/086855 und US 2002-0149552 beschrieben.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Laser enthaltend erfindungsgemäße CFK-Medien, insbesondere als helisch-doppelbrechender Spiegel in reiner Form und/oder im aktiven Lasermaterial als Wirtsmaterial für einen oder mehrere Farbstoffe wie z.B. Fluoreszenz- oder Phosphorenzfarbstoffe.
- 10 Der Aufbau von Laseranordnungen ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, z.B. in E. Yablanovitch, Phys. Rev. Lett. 58(20), 2059 (1987), J. Dowling, M. Scalora, M. Bloemer, M. Bowden, J. Appl. Phys. 75(4), 1896 (1994), V. Kopp, B. Fan, H. Vithana, A. Genack, Optics Letters 23(21), 1707 (1998) und P. Palffy-Muhoray, A. Munoz, B. Taheri, R. Twieg, SID Digest, 1170 (2000).
- 15 Geeignete laserfarbstoffe sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben beispielsweise in dem Katalog "Lambdachrome® Laser Dyes", 3. Auflage (2000) der Lambda Physik AG, D-37079 Goettingen, Deutschland. Besonders bevorzugt sind Farbstoffe mit einer Anregungswellenlänge von ca. 355 nm, wie beispielsweise der Farbstoff CLD-2 (Philips AG, Eindhoven, Niederlande) mit einer Wellenlänge von 360 nm.
- 20 Besonders bevorzugt sind CFK-Medien mit einer Absorption $< 1\%$ bei einer Wellenlänge > 400 nm, vorzugsweise > 350 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 350 bis 400 nm. Ganz besonders bevorzugt sind Medien, die bei einer Wellenlänge von 350 bis 420 nm, vorzugsweise 350 bis 400 nm, keine nennenswerte Absorption zeigen.
- 25
- 30 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. So übertreffen die erzielbaren Kombinationen aus Reflektionswellenlänge, Doppelbrechung, Klärpunkt, Viskosität, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand
- 35

der Technik und machen die erfindungsgemäßen Medien besonders geeignet für einen Einsatz in CFK-Anzeigen und spiegelfreien Lasern.

5 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen besitzen vorzugsweise eine cholesterische Phase bis -20°C und bevorzugt bis -30°C , besonders bevorzugt bis -40°C , und Klärpunkte von mindestens 70°C , vorzugsweise mindestens 80°C , besonders bevorzugt mindestens 100°C . Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ ist vorzugsweise ≥ 5 , insbesondere ≥ 10 , ganz besonders bevorzugt ≥ 15 .

10 Die Doppelbrechung Δn ist vorzugsweise $\geq 0,08$, insbesondere $\geq 0,09$, und vorzugsweise $\leq 0,3$, insbesondere $\leq 0,16$, besonders bevorzugt $\leq 0,15$, ganz besonders bevorzugt $\leq 0,14$, und vorzugsweise zwischen $0,09$ und $0,14$.

15 Für Anwendungen in CFK-Anzeigen mit hoher Doppelbrechung beträgt Δn vorzugsweise $> 0,16$, insbesondere $> 0,18$, besonders bevorzugt $> 0,20$.

20 Gleichzeitig besitzen die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen niedrige Werte für die Viskosität und hohe Werte für den spezifischen Widerstand, wodurch hervorragende CFK-Anzeigen, insbesondere AM-CFK-Anzeigen, erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet.

25 Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 120°C) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend
30 wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden.

Die Breite des cholesterischen Phasenbereichs beträgt vorzugsweise mindestens 90°C , insbesondere mindestens 100°C . Vorzugsweise erstreckt
35 sich dieser Bereich mindestens von -20° bis $+60^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt

mindestens von -20° bis $+70^{\circ}\text{C}$, ganz besonders bevorzugt mindestens von -20° bis $+80^{\circ}\text{C}$.

5 Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Änderung der Reflektionswellenlänge und Operationsspannung unter UV-Belastung.

10 Die einzelnen Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

15 In besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält die nematische Komponente der erfindungsgemäßen Medien

- eine oder mehrere Verbindungen der Formel I1a, worin X^0 OCF_3 ist,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel I1b, worin X^0 F ist,
- 20 - eine oder mehrere Verbindungen der Formel I2a, worin X^0 F ist,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel I2k, worin X^0 F ist,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel I3a und/oder I3b, worin
25 X^0 F ist,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel I3c, worin X^0 F ist,
- mindestens eine Verbindung der Formel I1 oder I2,
- 30 - mindestens eine Verbindung der Formel I3,
- mindestens eine Verbindung der Formel I1 und mindestens eine Verbindung der Formel I3,

35

- mindestens eine Verbindung der Formel I1b und mindestens eine Verbindung der Formel I3b oder I3c, worin jeweils X^0 F ist,
- 5 - 1 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Verbindungen der Formel I,
- mehr als 20 %, insbesondere mehr als 40 %, bevorzugt mehr als 50 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,
- 10 - mindestens 60 %, bevorzugt mindestens 80 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,
- 5 bis 50 %, bevorzugt 15 bis 45 % an Verbindungen der Formel I1,
- 5 bis 45 %, bevorzugt 10 bis 35 % an Verbindungen der Formel I2,
- 15 - 10 bis 65 %, bevorzugt 20 bis 55 % an Verbindungen der Formel I3,
- eine oder mehrere Verbindungen der Formel II, insbesondere solche der Formel IIa, worin X^0 vorzugsweise F bedeutet,
- 20 - 3 bis 40 %, insbesondere 4 bis 30 %, besonders bevorzugt 5 bis 20 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,

25 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform besteht die nematische Komponente im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus den Formeln I1, I2, I3 und II.

In weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen enthält die optisch aktive Komponente der erfindungsgemäßen Medien

- 30 - einen oder mehrere Dotierstoffe ausgewählt aus den Formeln XV, XVI, XVII, XVIII und XIX,
- einen oder mehrere Dotierstoffe ausgewählt aus Formel XX,

35

- nicht mehr als einen Dotierstoff, vorzugsweise ausgewählt aus Formel XX, vorzugsweise in einem Anteil von weniger als 8 %, insbesondere weniger als 5 % der Gesamtmischung,
- 5 In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien 20 % oder weniger, insbesondere 0.01 bis 10 % der optisch aktiven Komponente.
- 10 Durch geeignete Wahl der terminalen Reste R^{0-2} und X^0 in den Verbindungen der Formeln I bis XIV können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung und weitere Eigenschaften in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren
- 15 Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten K_3 (bend) und K_1 (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von K_3/K_1 im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.
- 20 Bei den Brückengliedern Z^{0-4} führt eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe im Allgemeinen zu höheren Werten von K_3/K_1 im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von K_3/K_1 ermöglichen z.B. eine kürzere Reflektionswellenlänge ohne Veränderung der Dotierstoffkonzentration aufgrund der höheren HTP.
- 25 Das optimale Mengenverhältnis der einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XX hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Verbindungen der Formeln I bis XX und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete
- 30 Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.
- 35 Neben den Verbindungen der Formel I bis XX können die CFK-Medien eine oder mehrere weitere Komponenten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen können auch weitere Zusätze wie beispielsweise einen oder mehrere Stabilisatoren oder Antioxidantien enthalten.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 :

	Code für R ¹ , R ¹ R ² , L ¹ , L ² , L ³		R ²	L ¹	L ²	L ³
25	nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H	H
	nOm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H	H
	nO.m	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H	H
	n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H	H
30	nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	H	F
	nN.F.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F	F
	nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H	H
	nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H	H
35	nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	H	F
	nmF	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	F	H	H

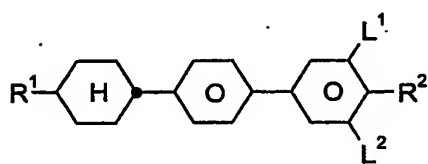
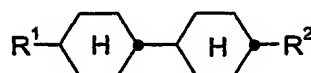
nOCF ₃ / nOT	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
n-Vm	C _n H _{2n+1}	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H	H
nV-Vm	C _n H _{2n+1} -CH=CH-	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H	H

5

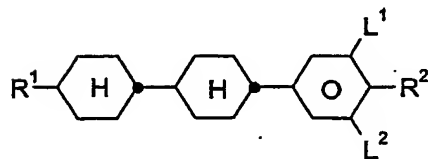
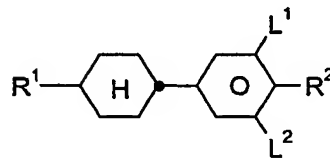
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A, B und C.

Tabelle A: (L¹, L², L³ = H oder F)

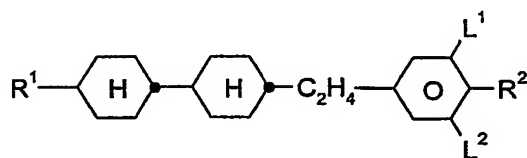
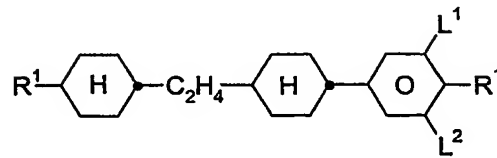
10

**BCH****CCH**

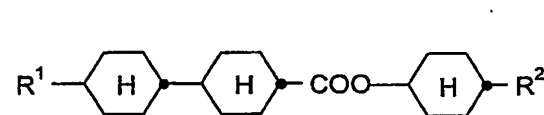
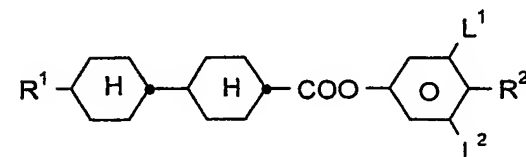
15

**CCP****PCH**

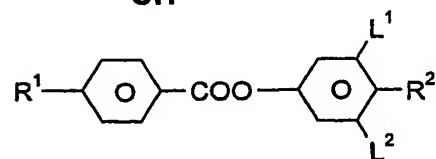
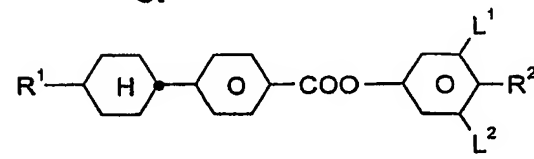
20

**ECCP****GECP**

25

**CH****CP**

30

**ME****HP**

35

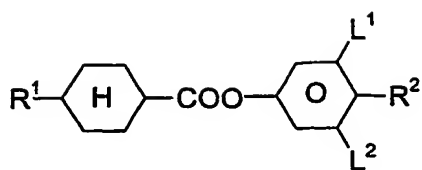
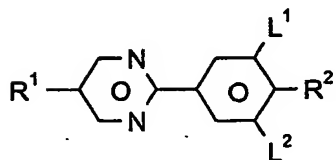
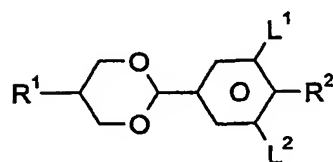
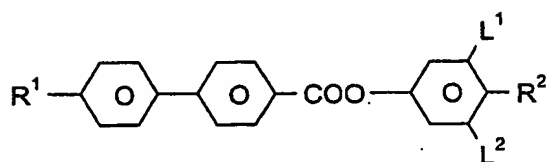
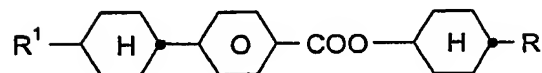
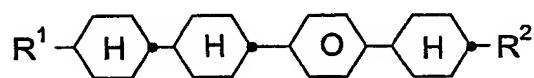
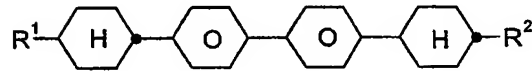
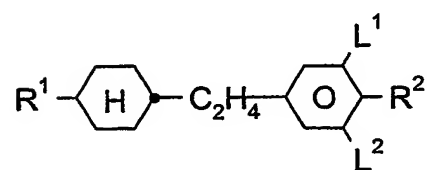
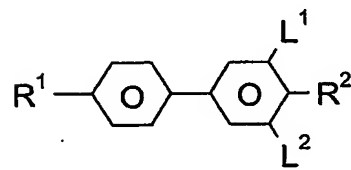
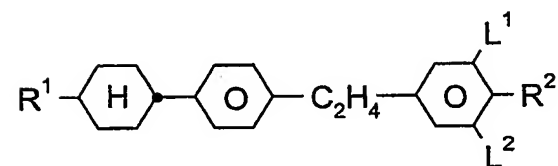
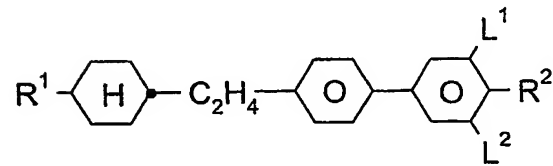
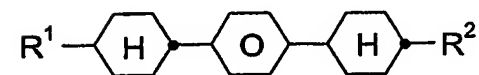
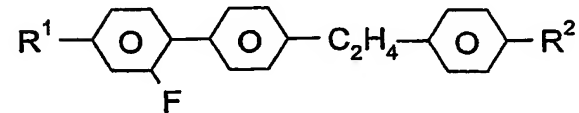
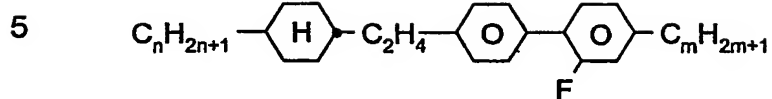
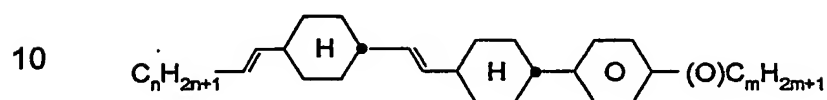
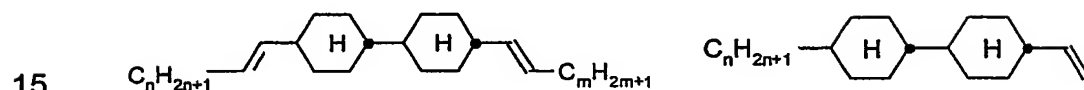
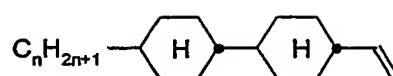
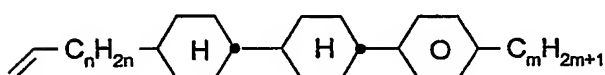
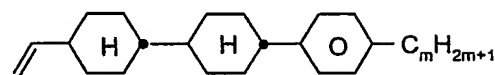
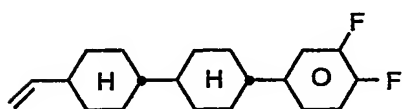
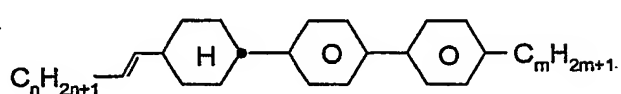
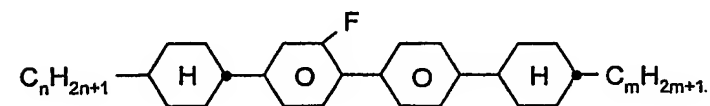
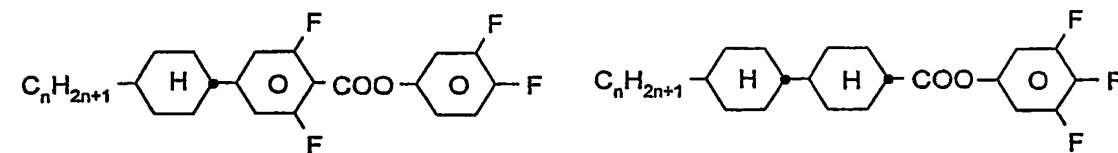
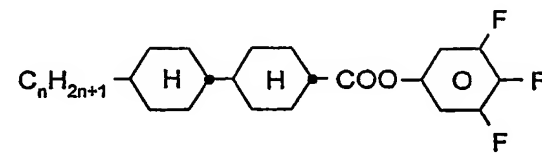
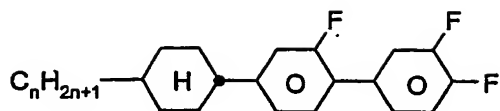
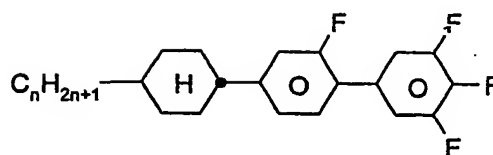
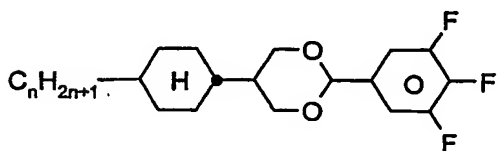
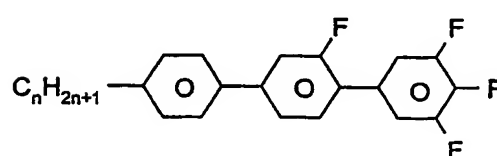
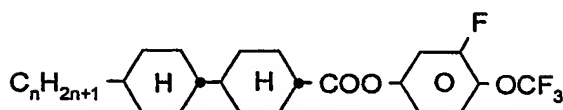
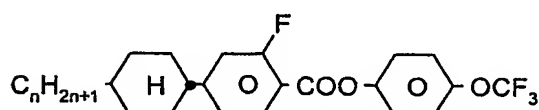
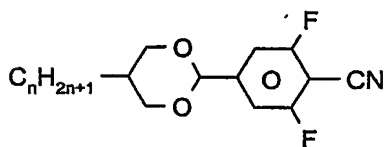
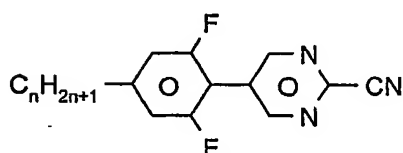
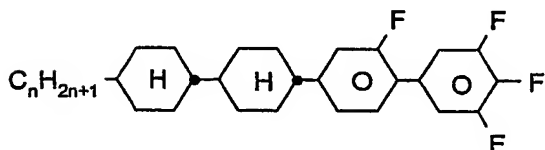
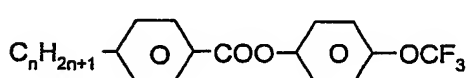
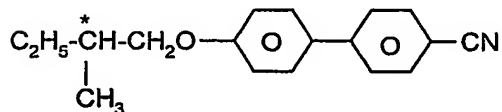
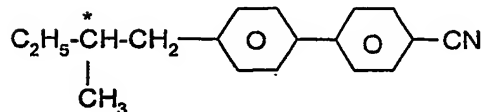
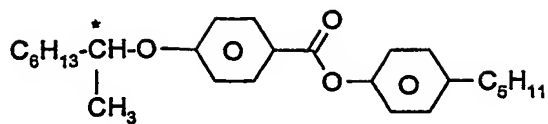
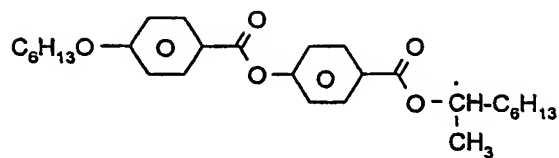
**D****OS****PYP****PDX****CE****HD****CCPC****CBC****EPCH****B****EBCH****BECH****CPC****FET-nF**

Tabelle B:**Inm****CVCP-nV-(O)m****CC-nV-Vm****CC-n-V****CCP-Vn-m****GCP-V-m****CCG-V-F****CPP-nV-m****CBC-nmF****CUZG-n-F****CCZU-n-F**

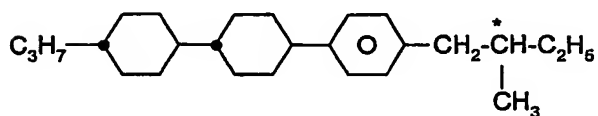
**CGG-n-F****CGU-n-F****CDU-n-F****PGU-n-F****CCZG-n-OT****CGZP-n-OT****DU-n-N****UM-n-N****CCGU-n-F****PZP-n-OT****Tabelle C (Dotierstoffe):****C 15****CB 15**



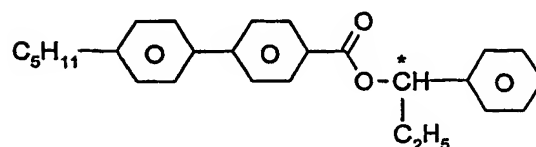
CM 21



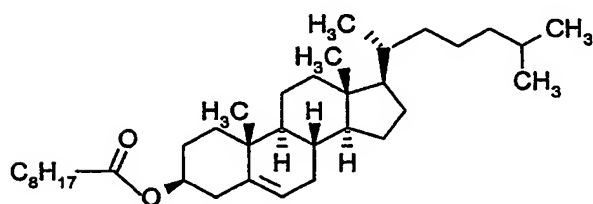
CM 33



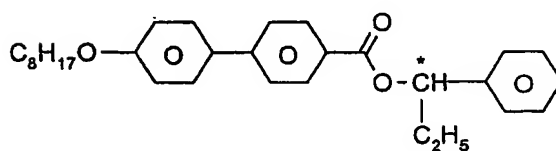
CM 44



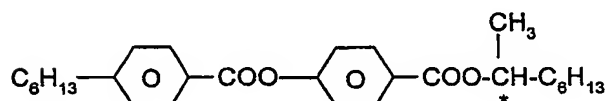
CM 45



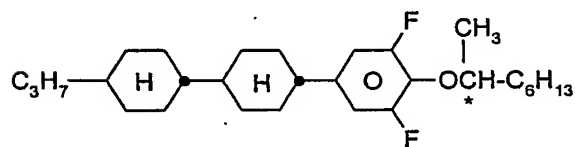
CN



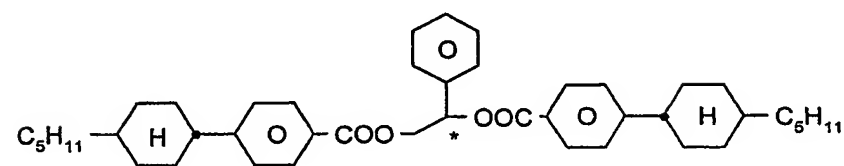
CM 47



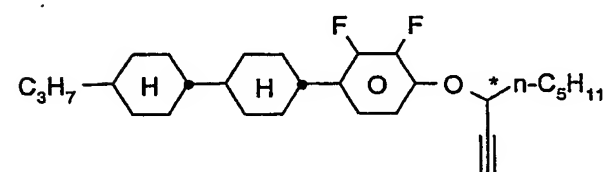
R/S 811



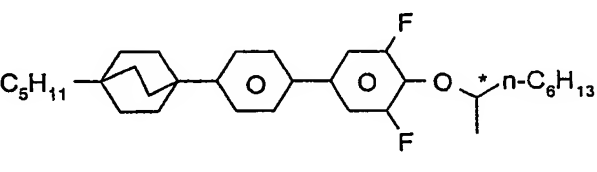
R/S 2011



R/S 1011



R/S 3011

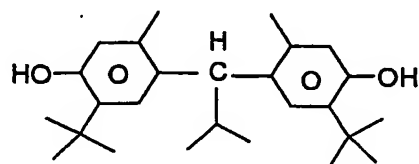
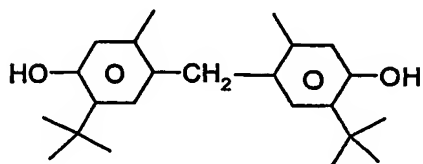


R/S 4011

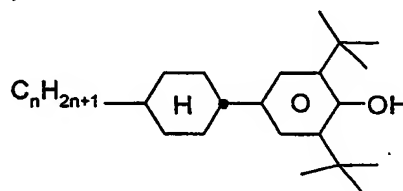
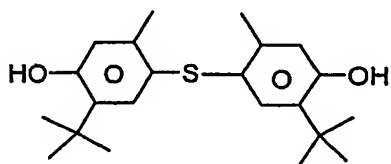
Tabelle D

Geeignete Stabilisatoren und Antioxidantien für FK-Mischungen sind nachfolgend genannt (n = 0 - 10, endständige Methylgruppen sind nicht gezeigt):

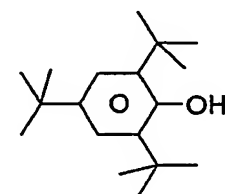
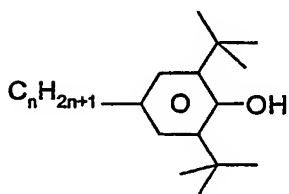
5



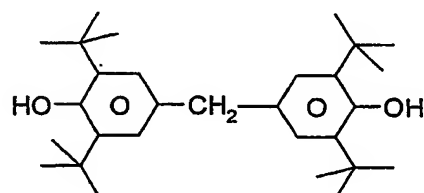
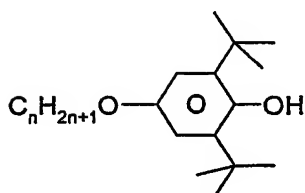
10



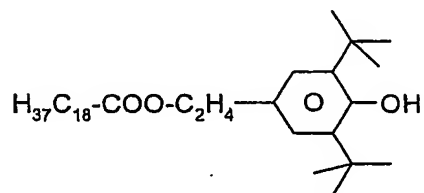
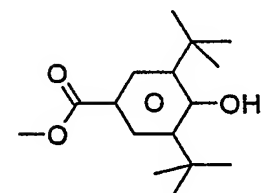
15



20



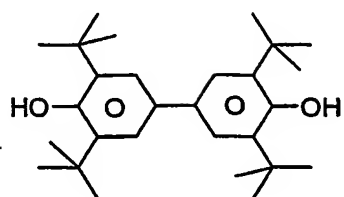
25



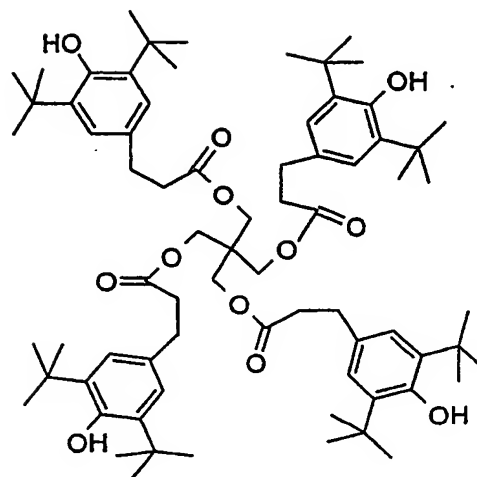
30

35

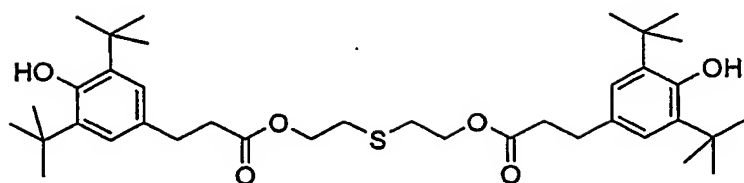
5



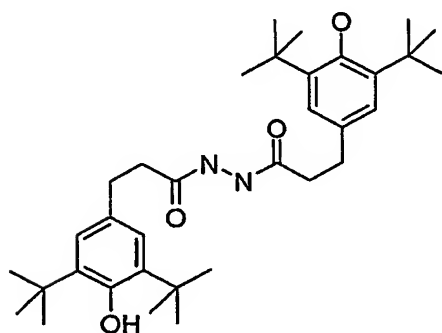
10



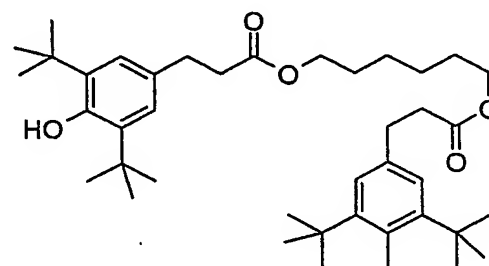
15



20



25



30

35

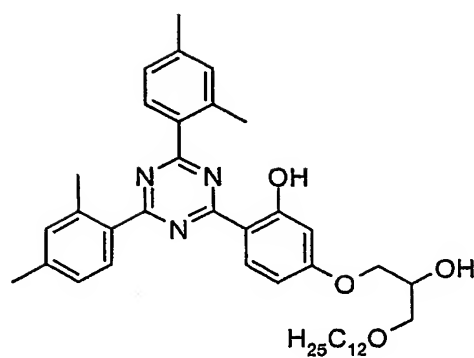
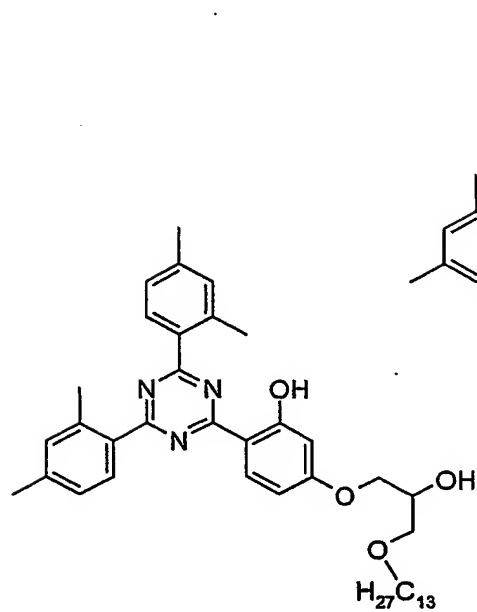
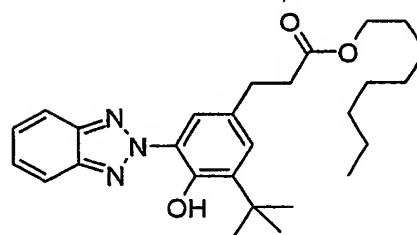
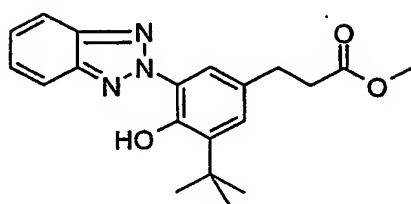
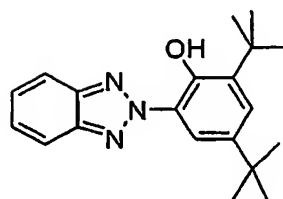
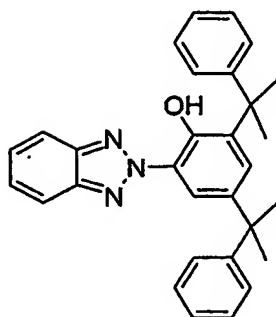
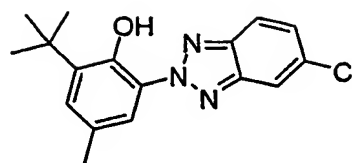
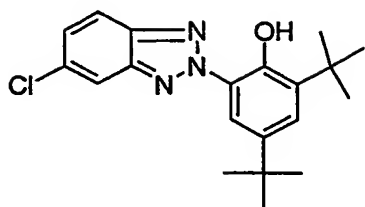
CC(C)(C)c1cc(cc(c1N2=NC=NC(SCC)S2)C3=CC=CC=C3)O

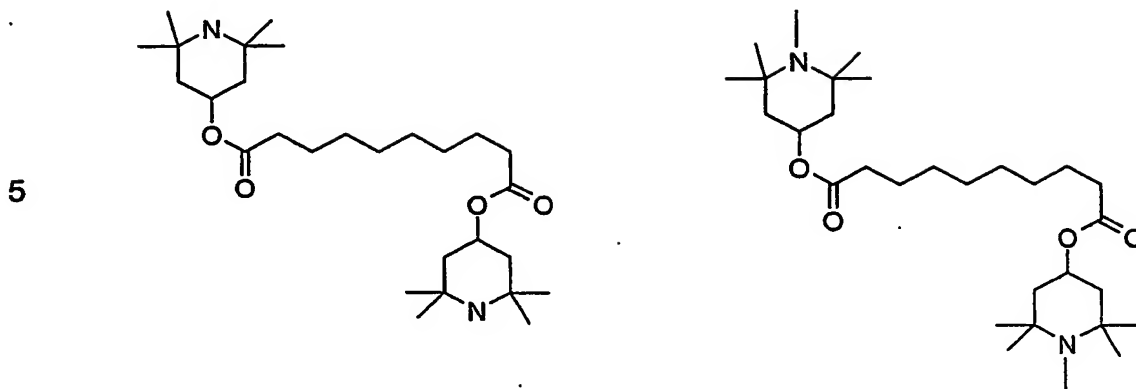
Chemical structure of compound 10: A macrocyclic lactam with two 2,4,6-trimethylphenyl groups attached to the chain.

The chemical structure shows a central 1,3,5-triazine ring with carbonyl groups at positions 2 and 4. Each carbonyl group is linked via a methylene bridge to a 1,3,5-trisubstituted benzene ring. The benzene rings are substituted with a hydroxyl group and two tert-butyl groups.

CC(C)(C)C1=CC=C(C(C)(C)C)C(C1)C(C)(C)C(=O)OC2(C(C)(C)N(C(C)(C)C)CC(C)(C)C)CC(C)(C)C(=O)OC3(C(C)(C)N(C(C)(C)C)CC(C)(C)C)CC(C)(C)CCC(C)(C)c1cc(C(=O)OCCOC)c(C(C)(C)C)c1CCOC(=O)CCC1=C(C(C)(C)C)C(C(C)(C)C)C(O)C1CC(C)(C)C(C)(C)C1=CC=C(C=C1C2=CC=CC=C2N3N=CC=CC=C3N4C=CC=CC=C4O)OOc1ccc(cc1N2C3=CC=CC=C3N=N2)C

35





Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

15 Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, S = smektische Phase, N = nematische Phase, Ch = cholesterische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen

20 die Übergangstemperaturen dar.

Ferner werden folgende Abkürzungen verwendet

25 Δn optische Anisotropie bei 589 nm und 20 °C
 n_e außerordentlicher Brechungsindex bei 589 nm und 20 °C
 $\Delta \epsilon$ dielektrische Anisotropie bei 20 °C
 $\epsilon_{||}$ Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen
 γ_1 Rotationsviskosität [mPa · sec], soweit nicht anders angegeben bei 20 °C
 λ Reflektionswellenlänge [nm], soweit nicht anders angegeben bei 20 °C
 30 $d\lambda$ maximale Schwankung der Reflektionswellenlänge [nm] im angegebenen Temperaturbereich, soweit nicht anders angegeben zwischen -20 und +70 °C
 VHR die Voltage Holding Ratio (VHR) unter thermischer Belastung bei 100 °C bzw. unter UV-Bestrahlung (Wellenlänge > 300 nm;
 35 Bestrahlungsstärke 765 W/m²) für 2 h

Das Verdrillungsvermögen HTP (engl. "helical twisting power") einer chiralen Verbindung, die in einer flüssigkristallinen Mischung eine helikal verdrillte Überstruktur erzeugt, ist gegeben durch die Gleichung $HTP = (p \cdot c)^{-1} [\mu\text{m}^{-1}]$. Darin bedeutet p die Helixganghöhe der helikal verdrillten Phase in μm und c die Konzentration der chiralen Verbindung (ein Wert von 0,01 für c entspricht beispielsweise einer Konzentration von 1 Gew.%). Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich vor- und nachstehende HTP-Werte auf eine Temperatur von 20 °C und die kommerziell erhältliche neutrale nematische TN-host-Mischung MLC-6260 (Merck KGaA, Darmstadt).

Zur experimentellen Bestimmung der physikalischen Parameter wurde gemäß "Licristal, Physical Properties Of Liquid Crystals, Description of the measurement methods", Hrsg. W. Becker, Merck KGaA, Darmstadt, überarbeitete Ausgabe, 1998, verfahren.

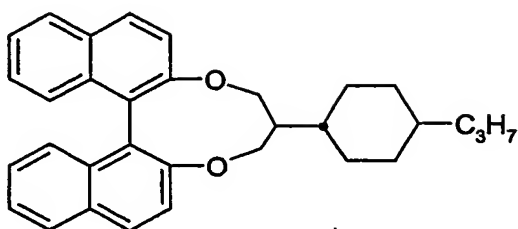
Beispiel 1

Eine cholesterische Mischung C1 enthält 97.9 % einer nematischen Komponente N1 bestehend aus

CCP-2OCF3	3.0 %	Kp.	80,5
CCP-3OCF3	3.0 %	Δn	0,1032
CCP-2F.F.F	10.0 %	n_e	1.5906
CCP-3F.F.F	10.0 %	$\Delta \epsilon$	+12,4
CCP-5F.F.F	4.0 %	γ_1	176
BCH-2F.F	7.0 %		
BCH-3F.F	7.0 %		
BCH-3F.F.F	13.0 %		
CGU-2-F	7.0 %		
CGU-3-F	7.0 %		
CCZU-2-F	3.0 %		
CCZU-3-F	15.0 %		
CCZU-5-F	3.0 %		
CCGU-3-F	8.0 %		

und 2,1 % einer chiralen Verbindung der folgenden Formel

5



XXb1

und besitzt eine Reflektionswellenlänge λ von 550 nm und $d\lambda$ von 75 nm.

10

Beispiel 2

Eine cholesterische Mischung C2 enthält 97.68 % einer nematischen Komponente N2 bestehend aus

15

20

25

CCP-3OCF3	6.0 %	Kp.	70,5
CCP-2F.F.F	10.0 %	Δn	0,0903
CCP-3F.F.F	10.0 %	n_e	1.5906
BCH-3F.F.F	5.0 %	$\Delta \epsilon$	+12,8
CGU-2-F	11.0 %	VHR	99.7%
CGU-3-F	11.0 %	VHR nach Erhitzen	96.6%
CGU-5-F	10.0 %	VHR nach UV	97.8%
CCZU-2-F	7.0 %		
CCZU-3-F	15.0 %		
CCZU-5-F	7.0 %		
ECCP-5F.F	8.0 %		

und 2,32 % einer chiralen Verbindung der Formel XXb1 und besitzt eine Reflektionswellenlänge λ von 426 nm und $d\lambda$ von 45 nm.

30

Vergleichsbeispiel 1

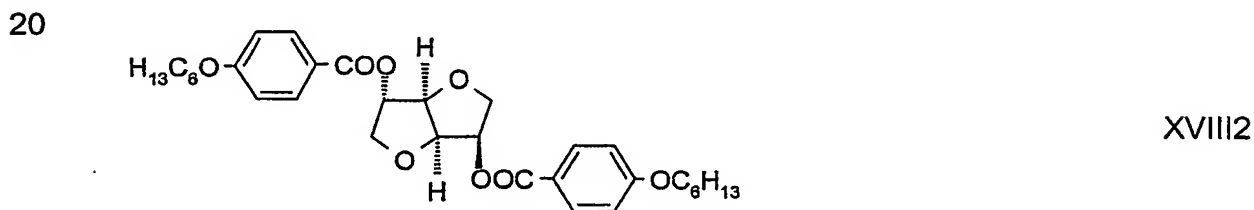
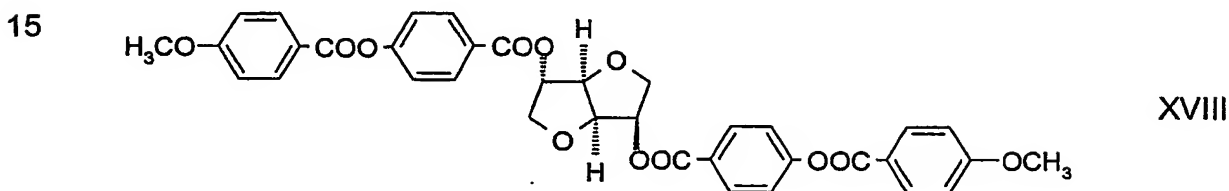
Eine cholesterische Mischung CC1 enthält 95 % einer nematischen Komponente NC1 bestehend aus

35

K6	8.0 %	Kp.	98,5
K9	9.0 %	Δn	0,1774

5	BCH-5	10.0 %	$\Delta\epsilon$ VHR	+32,9 93.9%
	HP-3N.F	7.0 %		
	HP-4N.F	5.0 %		
	HP-5N.F	5.0 %		
	ME2N.F	8.0 %		
	ME3N.F	10.0 %		
	ME4N.F	10.0 %		
	ME5N.F	4.0 %		
10	CC-5-V	13.0 %		
	CBC-33	2.0 %		
	CBC-53	3.0 %		

und jeweils 2,5 % einer chiralen Verbindung der Formel XVIII1 und XVIII2



25 und besitzt eine Reflektionswellenlänge λ von 465 nm und $d\lambda$ von 82 nm.

Die Mischung CC1 besitzt im Vergleich zu Mischung C2 aus Beispiel 2 eine deutlich geringere VHR.

30 **Figur 1** zeigt die Absorptionskurven der nematischen Mischung N2 aus Beispiel 2 (a) und der nematischen Mischung NC1 aus dem Vergleichsbeispiel (b). Beide Mischungen zeigen Absorption im UV-Bereich.

Figur 2 zeigt die Absorptionskurven der cholesterischen Mischung C2 aus Beispiel 2 (a) und der cholesterischen Mischung CC1 aus dem Vergleichsbeispiel (b). Neben der Absorption im UV-Bereich zeigen beide Mischungen geringe Absorption im Bereich der cholesterischen Reflektionsbande.

Wie aus **Figur 1** und **2** klar ersichtlich ist, zeigen die erfindungsgemäßen Mischungen N2 und C2 eine geringere UV-Absorption als die Vergleichsmischungen NC1 beziehungsweise CC1. Vor allem aber ist die Absorptionsbande der erfindungsgemäßen Mischungen N2 und C2 gegenüber den Vergleichsmischungen um 20 nm zu kleineren Wellenlängen verschoben, und liegt somit unterhalb der typischen Laseranregungswellenlänge von 355 nm. Die erfindungsgemäßen Mischungen sind deshalb zur Verwendung als Wirtsmaterial in einem aktiven Lasermedium besonders gut geeignet.

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium mit helikal verdrehter Struktur enthaltend eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß

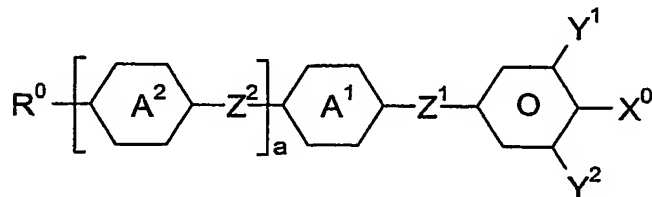
die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält, deren Verdrehungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und

die nematische Komponente eine oder mehrere Verbindungen mit einer 3,4,5-Trifluorphenylgruppe enthält.

2. Flüssigkristallines Medium mit helikal verdrehter Struktur enthaltend eine nematische Komponente und eine optisch aktive Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß

die optisch aktive Komponente eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält, deren Verdrehungsvermögen und Konzentration so gewählt sind, daß die Helixganghöhe des Mediums $\leq 1 \mu\text{m}$ ist, und

die nematische Komponente eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



enthält, worin

R^0 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis

20 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CH=CH- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



15 Y¹ bis Y⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder F,

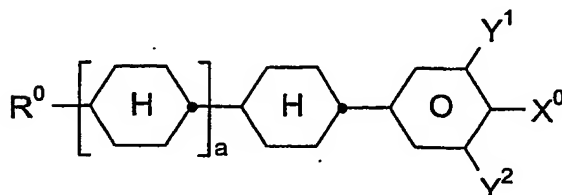
15 Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-CO-, -CO-S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

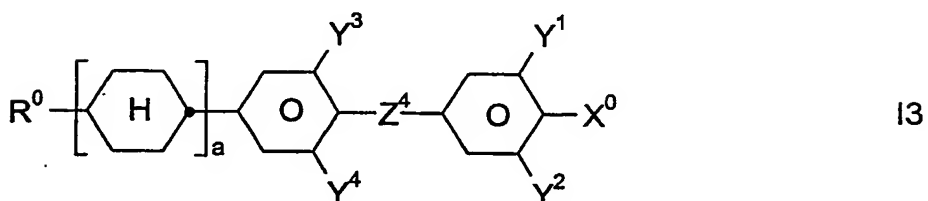
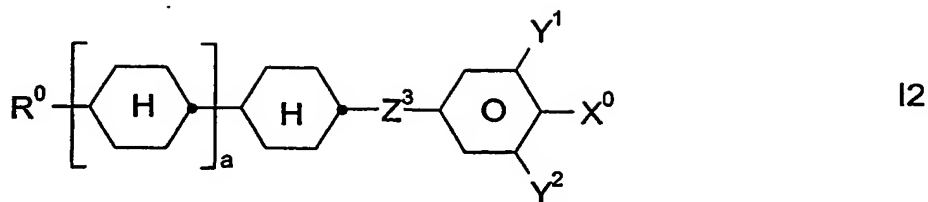
20 X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und

25 a 0 oder 1

bedeuten.

30 3. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält





15 worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 und a die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben,

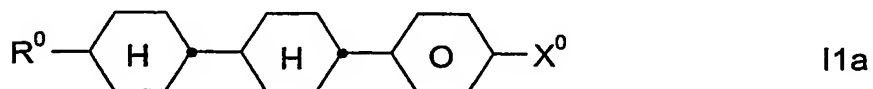
R^0 vorzugsweise n-Alkyl, Alkoxy, Fluoralkyl, Alkenyl oder Oxaalkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

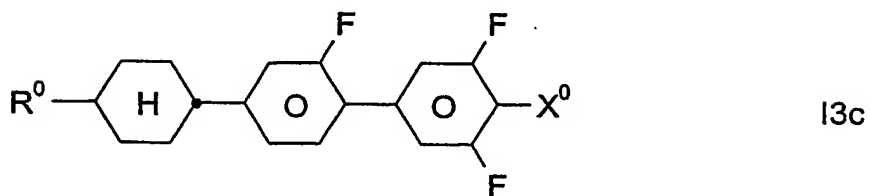
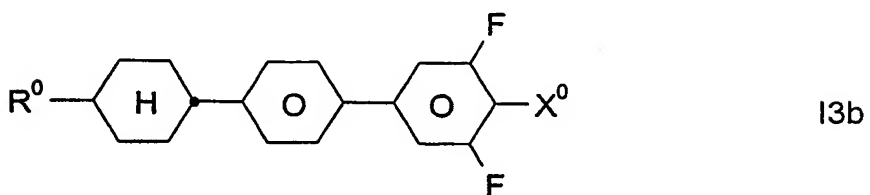
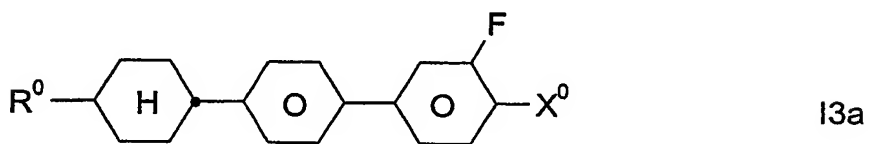
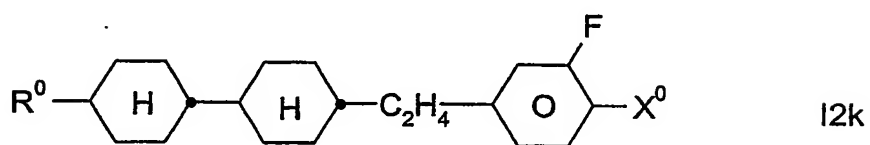
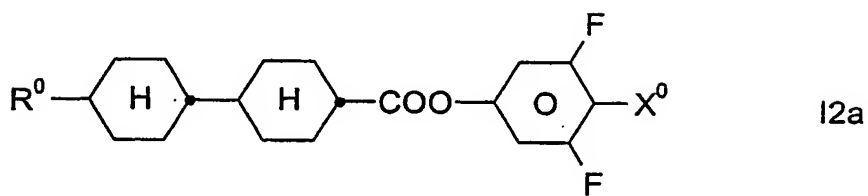
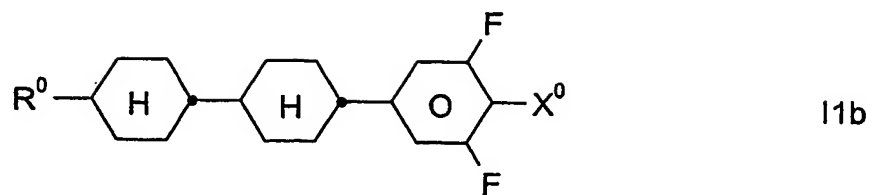
20 Z^3 jeweils unabhängig voneinander COO, C_2H_4 , CF_2O oder C_2F_4 , und

Z^4 jeweils unabhängig voneinander COO, CF_2O , C_2F_4 oder eine Einfachbindung

25 bedeuten.

4. Medium nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält

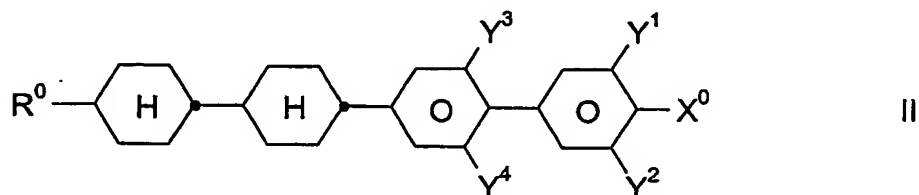




worin R^0 und X^0 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen und X^0 in Formel I1a vorzugsweise OCF_3 und in Formel I1b, I2a, I2k, I3a, I3b und I3c vorzugsweise F bedeutet.

5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Formel enthält

5



10

worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 , Y^3 und Y^4 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

6. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es mehr als 50 % einer oder mehrerer Verbindungen mit einer 3,4,5-Trifluorphenylgruppe enthält.

15

7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nematische Komponente

20

- 5 bis 50 % an Verbindungen der Formel I1,
- 5 bis 45 % an Verbindungen der Formel I2,
- 10 bis 65 % an Verbindungen der Formel I3,
- 3 bis 40 % an Verbindungen der Formel II

25

enthält.

30

8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Reflektionswellenlänge im Bereich von 400 bis 800 nm aufweist.

35

9. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen oder mehrere Farbstoffe enthält.

10. Verwendung eines Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 für elektrooptische, laseroptische oder nichtlineare optische Zwecke.

5 11. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.

10 12. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es eine cholesterische, SSCT-, PSCT- oder flexoelektrische Anzeige ist.

13. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Aktivmatrix-Anzeige ist.

15 14. Aktives Lasermaterial oder Resonator für Laseranwendungen, enthaltend ein CFK-Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.

20 15. Laseranordnung, enthaltend ein Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 oder ein aktives Lasermaterial oder einen Resonator nach Anspruch 14.

25

30

35

5

10

15

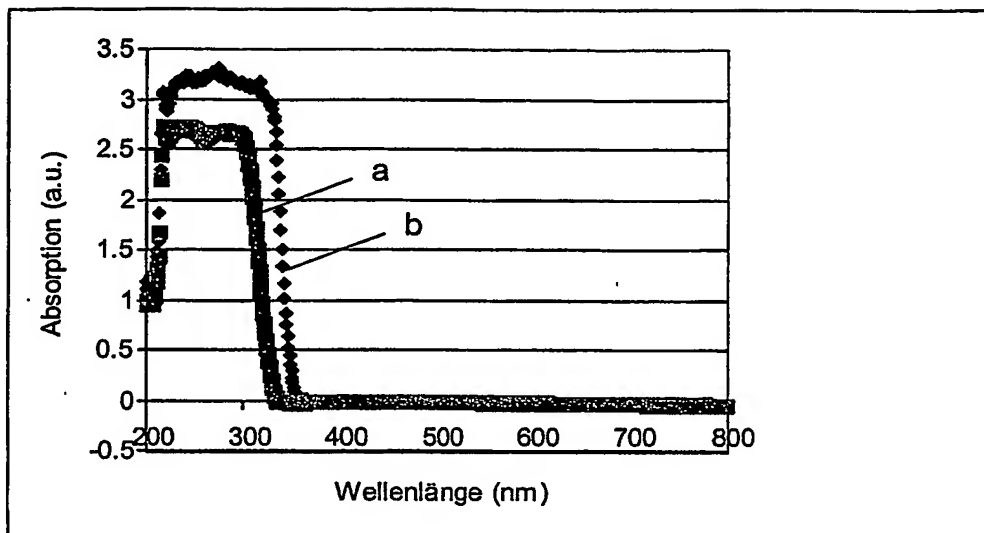


Abbildung 1

20

25

30

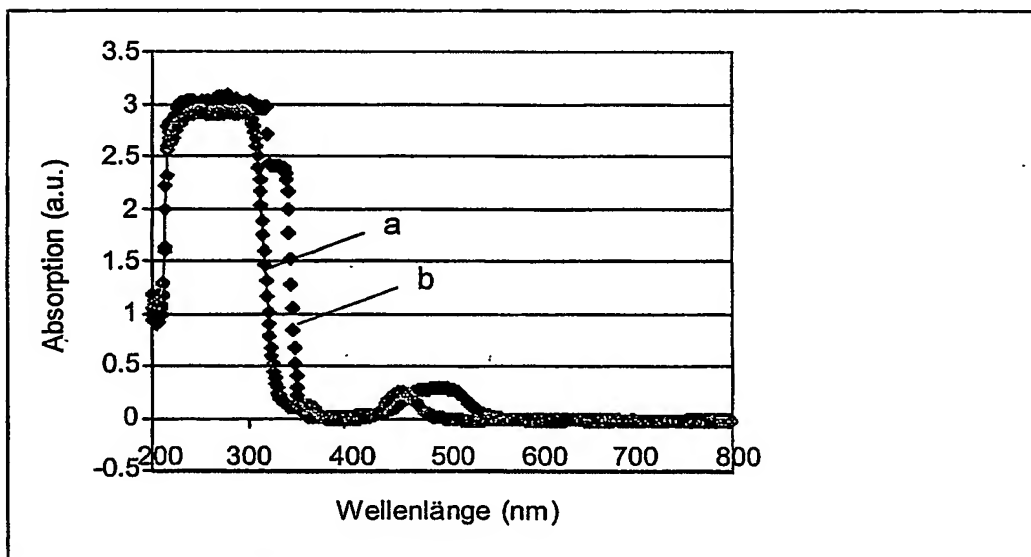


Abbildung 2

35

PCT/EP 03/12693

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12693

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/094805 A (MERCK PATENT GMBH) 28 November 2002 (2002-11-28) cited in the application page 25 -page 27; claims 1-7; example 1	1-13
Y	DE 197 07 807 A (MERCK PATENT GMBH) 3 September 1998 (1998-09-03)	1
A	page 2, line 18 -page 8, line 45; claims	2-13
Y	DE 100 39 377 A (MERCK PATENT GMBH) 8 March 2001 (2001-03-08) page 3, line 3 - line 10 claims 1-7; example 1	2,3
Y	DE 196 27 350 A (GREBE DIRK; EICHLER HANS JOACHIM; MACDONALD RAINER) 8 January 1998 (1998-01-08) cited in the application claims	14,15
A	WO 91/06613 A (HOFFMANN LA ROCHE) 16 May 1991 (1991-05-16) cited in the application claims; examples	1,2,8
A	& EP 0 450 025 A (HOFFMANN LA ROCHE) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application	
A	EP 0 404 081 A (HOECHST AG) 27 December 1990 (1990-12-27) claims; examples	1,2
A	FISCHER F ET AL: "MOLEKULARES VERDRILLUNGSVERMOEGEN VON KOHLENHYDRAT-DERIVATEN. HELICAL TWISTING POWER, CARBOHYDRATES, INDUCED CHOLESTERIC PHASE, DIASTEREOMERS, LIQUID CRYSTALS" ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG A, A JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCES, TUEBINGEN, DE, vol. 43, no. 12, 1 December 1988 (1988-12-01), pages 1119-1125, XP002042394 ISSN: 0932-0784 the whole document	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12693

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02100979	A	19-12-2002	DE 10221751 A1 WO 02100979 A1	19-12-2002 19-12-2002
US 2001004108	A1	21-06-2001	JP 2001172634 A	26-06-2001
WO 0234739	A	02-05-2002	AU 1228202 A AU 1398302 A WO 0234739 A1 WO 0234740 A1 EP 1326854 A1 EP 1326855 A1 US 2004054196 A1	06-05-2002 06-05-2002 02-05-2002 02-05-2002 16-07-2003 16-07-2003 18-03-2004
WO 02094805	A	28-11-2002	WO 02094805 A1 EP 1389199 A1	28-11-2002 18-02-2004
DE 19707807	A	03-09-1998	DE 19707807 A1 GB 2358870 A ,B GB 2323601 A JP 10245559 A US 5976407 A	03-09-1998 08-08-2001 30-09-1998 14-09-1998 02-11-1999
DE 10039377	A	08-03-2001	DE 10039377 A1 GB 2355987 A ,B JP 2001139949 A US 2003052305 A1	08-03-2001 09-05-2001 22-05-2001 20-03-2003
DE 19627350	A	08-01-1998	DE 19627350 A1	08-01-1998
WO 9106613	A	16-05-1991	WO 9106613 A1 WO 9106889 A1 DE 59008313 D1 DE 59010516 D1 EP 0407830 A2 EP 0452438 A1 EP 0450025 A1 HK 17897 A HK 1007193 A1 JP 2509372 B2 JP 3045906 A JP 2831463 B2 JP 4502486 T JP 2809877 B2 JP 4502524 T KR 201976 B1 KR 203549 B1 SG 50550 A1 SG 50560 A1 RU 2068573 C1 US 5295009 A US 5319478 A US 5235443 A US 5309265 A	16-05-1991 16-05-1991 02-03-1995 31-10-1996 16-01-1991 23-10-1991 09-10-1991 13-02-1997 01-04-1999 19-06-1996 27-02-1991 02-12-1998 07-05-1992 15-10-1998 07-05-1992 15-06-1999 15-06-1999 16-04-2002 24-10-2000 27-10-1996 15-03-1994 07-06-1994 10-08-1993 03-05-1994
EP 0404081	A	27-12-1990	DE 3920625 A1 CA 2019652 A1 DE 59010096 D1 EP 0404081 A2	03-01-1991 23-12-1990 14-03-1996 27-12-1990

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/12693

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0404081	A	JP 2825318 B2	18-11-1998
		JP 3038623 A	19-02-1991
		KR 176700 B1	01-05-1999
		NO 902795 A	27-12-1990
		US 5231528 A	27-07-1993
<hr/>			

PCT/EP 03/12693

IPK 7 C09K19/58

IPK 7 C09K

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Serbetsoqlou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12693

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
Y	WO 02/094805 A (MERCK PATENT GMBH) 28. November 2002 (2002-11-28) in der Anmeldung erwähnt Seite 25 -Seite 27; Ansprüche 1-7; Beispiel 1 ----	1-13
Y	DE 197 07 807 A (MERCK PATENT GMBH) 3. September 1998 (1998-09-03) Seite 2, Zeile 18 -Seite 8, Zeile 45; Ansprüche ----	1
A	DE 100 39 377 A (MERCK PATENT GMBH) 8. März 2001 (2001-03-08) Seite 3, Zeile 3 - Zeile 10 Ansprüche 1-7; Beispiel 1 ----	2-13
Y	DE 196 27 350 A (GREBE DIRK; EICHLER HANS JOACHIM; MACDONALD RAINER) 8. Januar 1998 (1998-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ----	2,3
Y	WO 91/06613 A (HOFFMANN LA ROCHE) 16. Mai 1991 (1991-05-16) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele ----	14,15
A	& EP 0 450 025 A (HOFFMANN LA ROCHE) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) in der Anmeldung erwähnt ----	1,2,8
A	EP 0 404 081 A (HOECHST AG) 27. Dezember 1990 (1990-12-27) Ansprüche; Beispiele ----	1,2
A	FISCHER F ET AL: "MOLEKULARES VERDRILLUNGSVERMOEGEN VON KOHLENHYDRAT-DERIVATEN. HELICAL TWISTING POWER, CARBOHYDRATES, INDUCED CHOLESTERIC PHASE, DIASTEREOMERS, LIQUID CRYSTALS" ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG A, A JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCES, TUEBINGEN, DE, Bd. 43, Nr. 12, 1. Dezember 1988 (1988-12-01), Seiten 1119-1125, XP002042394 ISSN: 0932-0784 das ganze Dokument -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12693

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02100979	A	19-12-2002	DE 10221751 A1 WO 02100979 A1	19-12-2002 19-12-2002
US 2001004108	A1	21-06-2001	JP 2001172634 A	26-06-2001
WO 0234739	A	02-05-2002	AU 1228202 A AU 1398302 A WO 0234739 A1 WO 0234740 A1 EP 1326854 A1 EP 1326855 A1 US 2004054196 A1	06-05-2002 06-05-2002 02-05-2002 02-05-2002 16-07-2003 16-07-2003 18-03-2004
WO 02094805	A	28-11-2002	WO 02094805 A1 EP 1389199 A1	28-11-2002 18-02-2004
DE 19707807	A	03-09-1998	DE 19707807 A1 GB 2358870 A ,B GB 2323601 A JP 10245559 A US 5976407 A	03-09-1998 08-08-2001 30-09-1998 14-09-1998 02-11-1999
DE 10039377	A	08-03-2001	DE 10039377 A1 GB 2355987 A ,B JP 2001139949 A US 2003052305 A1	08-03-2001 09-05-2001 22-05-2001 20-03-2003
DE 19627350	A	08-01-1998	DE 19627350 A1	08-01-1998
WO 9106613	A	16-05-1991	WO 9106613 A1 WO 9106889 A1 DE 59008313 D1 DE 59010516 D1 EP 0407830 A2 EP 0452438 A1 EP 0450025 A1 HK 17897 A HK 1007193 A1 JP 2509372 B2 JP 3045906 A JP 2831463 B2 JP 4502486 T JP 2809877 B2 JP 4502524 T KR 201976 B1 KR 203549 B1 SG 50550 A1 SG 50560 A1 RU 2068573 C1 US 5295009 A US 5319478 A US 5235443 A US 5309265 A	16-05-1991 16-05-1991 02-03-1995 31-10-1996 16-01-1991 23-10-1991 09-10-1991 13-02-1997 01-04-1999 19-06-1996 27-02-1991 02-12-1998 07-05-1992 15-10-1998 07-05-1992 15-06-1999 15-06-1999 16-04-2002 24-10-2000 27-10-1996 15-03-1994 07-06-1994 10-08-1993 03-05-1994
EP 0404081	A	27-12-1990	DE 3920625 A1 CA 2019652 A1 DE 59010096 D1 EP 0404081 A2	03-01-1991 23-12-1990 14-03-1996 27-12-1990

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12693

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0404081 A		JP 2825318 B2	18-11-1998
		JP 3038623 A	19-02-1991
		KR 176700 B1	01-05-1999
		NO 902795 A	27-12-1990
		US 5231528 A	27-07-1993
<hr/>			